

COSTIN D. NENIȚESCU

# CHIMIE ORGANICĂ

VOLUMUL I

Colecția “Cărți mari ale Școlii Românești”



București, 2015

Culegerea textului și tehnoredactarea sub îngrijirea  
Centrului de Chimie Organică “Costin D. Nenițescu” al Academiei Române

Andreia Bruckner

Paul Sezonov

Ana Sezonov

Mariana Dănilă

Petru Filip

Tipărită la Regia Autonomă Monitorul Oficial București, ROMÂNIA, în 1000  
exemplare.

ISBN 978-973-0-19403-6

ISBN 978-973-0-19404-3

Cartea nu este destinată vânzării.









*C.D. Nenițescu*

#### MEDITAȚII ASUPRA RELAȚIILOR DINTRE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNICĂ<sup>1</sup>

Colaborarea dintre știință și tehnică ne apare în prezent atât de firească, încât prea ușor uităm că ea este de dată recentă. Efectul binefăcător al acestei colaborări este atât de evident, că nu putem concepe că ea ar putea înceta vreodată. Ca și în multe alte domenii ale gândirii și creației colective omenești, înclinăm a crede că starea de astăzi este normală, eternă și imuabilă. Conservatori inconștienți, dar incorijibili, trecem cu vederea faptul că orice situație actuală, fiind

---

<sup>1</sup> Cuvântarea academicianului C. D. Nenițescu la Sesiunea Academiei H.S.R., din 2–4 iulie 1970

rezultatul unei evoluții sau revoluții trecute, este aptă a se modifica în viitor.

Numeroase informații și observații dovedesc că, în lumea întreagă, relațiile dintre știință și tehnică sunt altele decât în trecut. Care vor fi ele în viitor? Este natural să ne punem această întrebare întâi ca cetățeni conștienți de implicațiile adânci ale științei și tehnicii în viața fiecăruia și a tuturor, apoi în virtutea unei responsabilități care, cu sau fără voia noastră, apasă pe umerii fiecărui membru al acestei instituții. Către ce tind să evolueze relațiile dintre știință și tehnică în lumea modernă? Care este calea cea mai bună de urmat pentru țara noastră?

La aceste întrebări nu mă încumet să dau un răspuns pertinent și categoric, ceea ce nu înseamnă că întrebările nu se pun și nici că ele nu ne preocupă. Dați-mi voie ca, în toată modestia, să încerc o sumară și imperfectă conturare a problemei. După cele spuse, singura cale de atac posibilă mi se pare a fi cea istorică. Cer iertare din nou pentru faptul că mă limitez la chimie și că pornesc de departe.

O primă constatare este că știința și tehnica diferă prin originea lor, s-au născut la epoci diferite, din nevoi și preocupări diferite și au folosit multă vreme metode diferite. Tehnica este incontestabil mai veche. Originea ei se pierde în noaptea preistoriei. Disprețuită de clasele conducătoare ale societății antice, tehnica a fost timp de milenii o ocupație de sclavi. Redusă până nu de mult la un empirism infantil, tehnica a progresat extrem de încet. Desigur sunt remarcabile rezultatele obținute, de ex. în metalurgie: descoperirea cuprului, apoi a bronzului, aliajul cuprului cu cositorul, separarea argintului de plumb și în sfârșit fabricarea oțelului. Prin natura lucrurilor însă, succesele empirismului sunt plafonate, întâmplătoare, haotice și lente.

Începuturile chimiei sunt deosebit de interesante din punctul de vedere al metodologiei cercetării și a găsirii adevărului. Cuvântul *chemeia*, a cărui etimologie este incertă, apare pentru prima dată într-un decret al împăratului Diocletian din anul 296 al e.n. în care se ordona arderea cărților egiptenilor despre *chemeia* sau arta de a face aur și argint. În mod evident era vorba de o activitate ilicită. Cele mai vechi documente cunoscute permit să se situeze începuturile chimiei în Alexandria, în secolul al II-lea al e.n. Alchimia este un tip de cercetare pe care am clasa-o astăzi în categoria numită de către unii teoreticieni ai organizării cercetării: *cercetare fundamentală orientată spre un scop definit*. Scopul alchimiei era îmbogățirea omului și recuperarea sănătății pierdute, deci prelungirea vieții. Pornind de la conceptul aristotelic, potrivit căruia natura tinde spre perfecțiune, metalele comune, oxidabile sunt, firește, „bolnave”. Piatra filosofală le va putea vindeca, adică le va transforma în aur și, în mod logic, tot ea va putea reda sănătatea omului bolnav. Scopul alchimiei este deci perfect definit; rezultatele ei, după o activitate de aproape 1500 ani, au fost practic egale cu zero. Alchimia constituie cel mai elocvent exemplu al ineficienței unei cercetări orientate spre un scop practic, dar lipsită de un fundament teoretic.

Chimia a început a deveni o știință abia în secolul al XVII-lea. Ea nu s-a născut evolutiv, din alchimie, ci revoluționar, împotriva alchimiei. Ideile noi le exprimă lămurit Robert Boyle, ale cărui

merite pentru știință nu sunt, pare-mi-se, suficient cunoscute și laudate. Însuși titlul cărții sale, apărute în 1661, „The sceptical chemist“, este un protest, precum este și faptul că ea este scrisă într-o limbă națională și nu în latinește, cum erau cărțile alchimiștilor. Voi cita un pasaj din cartea lui Boyle: „Chimiștii s-au lăsat călăuziți până acum de principii înguste... Ei și-au văzut menirea în prepararea de leacuri și în extracția și transformarea metalelor. Eu am încercat să tratez chimia dintr-un punct de vedere deosebit, nu ca un medic sau un alchimist, ci ca un filosof. Am trasat aici planul unei filosofii chimice, pe care nădăjduiesc să-l completez prin experiență și observații. Dacă oamenii ar pune mai mult preț pe propășirea științei adevărate decât pe interesele lor imediate, ar aduce un mai mare serviciu omenirii...".

Boyle nu s-a mulțumit cu asemenea sentințe generale, ci a indicat într-adevăr drumul pe care a pășit chimia în cele două secole următoare. Boyle a scos chimia din mocirla alchimistică în care se împotmolise, întâi printr-o nouă definiție a noțiunii străvechi de element, definiție valabilă și astăzi, al doilea prin intuirea faptului că starea gazoasă a materiei, pe care el a studiat-o cel dintâi, ascultă de legi mai simple și este mai aptă a fi cercetată decât stările condensate, cea lichidă și cea solidă. După cum se știe, până la descoperirea razelor X și a spectrometrului de masă, toate cunoștințele fundamentale despre structura materiei au fost obținute prin cercetarea stării gazoase.

Începuturile chimiei prezintă poate unele particularități, dar concluzia la care ajungem este cred valabilă pentru toate științele naturii și pentru toate ramurile tehnicii. Știința și tehnica sunt de origine diferită, provin din preocupări diferite ale minții omenești și au apărut la epoci diferite în istoria gândirii omenești. Știința are o logică a ei proprie care determină condițiile ei de dezvoltare în timp, iar tehnica are și ea o logică a ei și legi implacabile de dezvoltare și extindere, într-o lume de crudă și nemiloasă competiție.

Când a început colaborarea rodnică între știință și tehnică? (Vă rog să-mi permiteți să-mi aleg exemple tot din istoria chimiei.) Desigur, în momentul când știința chimică a fost în măsură să ajute tehnica. Nu a fost un anumit an, ci un interval de timp. Dar nu întâmplător dezvoltarea mare, explozivă, a industriei chimice s-a produs în ultima treime a sec. al XIX-lea, adică după anul 1860. În perioada 1858–1860 s-a produs cotitura cea mai importantă din istoria chimiei. În acești ani, teoria atomică și teoria structurii moleculare au fost, în sfârșit, definitiv recunoscute și acceptate, au devenit un bun cultural comun al unei întregi generații de oameni de știință, împrăștiată în lumea întreagă.

Când tehnica a descoperit plină de admirație, știința, așa cum era ea practică în universități, a fost pentru ea o revelație încântătoare, o logodnă de basm și o lună de miere idilică. Timp de câteva decenii, tehnica a trăit și a înflorit din zestrea bogată și mereu înnoită a științei. Știința a fost cea darnică, tehnica acceptoarea, multă vreme recunoscătoare.

În timpul din urmă unele păreri încearcă totuși să prezinte problema altfel.

Din faptul că știința s-a ocupat, cu deosebit succes, de probleme tehnice, ca sinteza

amoniacului sau echilibrul gazului de apă, sau sinteze de coloranți și de multe alte teme care au adus beneficii însemnate industriei, s-a tras concluzia că nevoile economiei constituie unica sau cea mai importantă sursă de inspirație a științei. Pentru a explica acest miracol, se flutură lozinci ca de pildă: „nevoia creează organul” și alte baliverne de același calibru. Faptul că industria sau militarii sau agricultura au întrebat pe Fritz Haber dacă știe să le facă amoniac din aer este foarte natural, dar nu acest fapt a fost fenomenul anterior, determinant, pentru sinteza amoniacului; în relație cauzală cu această celebră sinteză este *nu întrebarea* pusă lui Haber, *ci răspunsul* său, faptul că Haber *a știut să răspundă*. Haber a putut să dea un răspuns afirmativ și constructiv la întrebările care i s-au pus pentru că alții înaintea lui, alții pe care nimeni nu i-a întrebat nimic, au meditat asupra unor teme teribil de abstracte, care poartă nume esoterice ca; echilibru chimic, entalpie, energie liberă și alte nume de același fel, care nu spun nimic celui neinițiat; și pentru că Haber a intuit existența unei corelații între aceste noțiuni bizare și lucruri mult mai „terestre” ca amoniacul și pulberea fără fum și dinamita și îngrășăminte azotoase pentru agricultură.

Cum ar fi putut industria să se angajeze în domenii ca sinteza coloranților, a medicamentelor și mai târziu a materialelor plastice, a fibrelor sintetice și a atâtor altor produse când nu știa nimic despre ele și nici nu bănuia posibilitatea existenței lor. Mendeleev și desigur și alții au bănuț încă de pe pe la 1880 că petrolul ar putea fi o materie primă interesantă pentru industria chimică, dar industria petrochimică nu a luat naștere decât 50 de ani mai târziu, adică atunci când cercetarea a creat baza teoretică pentru această aplicație a științei.

Autorii de literatură fantastico-științifică, care pot fi considerați ca exponenții dorințelor și aspirațiilor omului mediu, nu au imaginat niciodată ceva care să semene cu: cuante de energie, cu electronul, neutronul sau protonul și nici cu arhitectura într-adevăr fantastică a atomilor și moleculelor. Cel mai imaginativ dintre toți Jules Verne-ii care au existat nu s-a ridicat niciodată deasupra unor *aplicații* ale științei zilelor sale. Niciodată industria nu a visat că pot exista lucruri ca; inducție electrică, unde electromagnetice, fisiune nucleară sau atomi și molecule cu structuri atât de fanteziste cum sunt cele descoperite de cercetători. Acestea sunt creații ale științei, daruri neprețuite, neprevăzute și necerute, aduse de știință în mariajul ei cu producția.

Căci mariajul există și ca orice mariaj el este ireversibil, chiar dacă nu este indisolubil. Cum s-a ajuns la degradarea relațiilor dintre cei doi parteneri, la o situație ca cea de azi, pe care nu putem să o mai ignorăm? Nu este vorba să cântărim contribuția fiecăruia; mai degrabă să încercăm să discernem, dacă există mijloace pentru a evita ca personalitatea puternică a unuia dintre parteneri să înnăbușe aspirațiile normale și legitime ale celuilalt, periclitanđ prosperitatea, dacă nu existența însăși a colaborării. Colaborarea însă trebuie să continue, fiind angajată pe un drum cu sens unic, fără întoarcere. (Încerc această sumară analiză *sine ira et studio*, nu ca un moralist care nutrește iluzia că poate să schimbe societatea, ci ca un naturalist care se străduie să o înțeleagă).

De la început colaborarea conținea, în ou, germenul degradării viitoare, în ziua când au

înțeles că știința poate fi o sursă de venit, diferite categorii de oameni, în perpetuă goană după aur, au întreprins să o îmblânzească, să o dreseze și în sfârșit să o înhame la carul propriilor aspirații sau ambiții.

Fenomenul acesta a luat în diferite țări și la diferite epoci forme diferite. În țările capitaliste industria a început a face cercetare pe cont propriu, cu un succes financiar fără precedent. Astfel a luat naștere *cercetarea orientată* spre un scop definit. Un economist american, Sumner Slichter scria cu vreo 20 de ani în urmă; „Descoperirea că cercetarea pe scară foarte mare poate fi practică pentru profitul pe care îl aduce, este fără îndoială una din descoperirile cele mai revoluționare ale ultimului secol”. În alt loc, profesorul Slichter vorbește de „industria descoperirii” ca fiind „activul” (nu găsesc în dicționar un cuvânt mai potrivit pentru termenul contabil „assets”) „activul cel mai valoros în lupta Americii pentru piețele lumii”.

În perioada dintre cele două războaie, toate marile concerne industriale americane și-au creat organizații proprii de cercetare orientată. Voi menționa numai The Standard Oil Development Co., Universal Oil Products, General Electric, Merck și multe altele. Este cunoscut că unul din marii fizicieni ai lumii, Langmuir, a fost un salariat al firmei General Electric și că Universal Oil Products a fost condus de prof. W.N. Ipatieff și de alți bărbați cu nume științific de prim rang, printre care și W. Haensel. Firma Merck a înființat în 1937 un institut de cercetare la Rahway, lângă New-York, la direcția căruia a așezat pe Max Tishler. În momentul acela niciun antibiotic, niciun steroid și numai două vitamine erau produse industrial. În 1963, acest singur laborator avea un buget de 25 milioane dolari și asigura producerea a sute de medicamente noi. Un singur medicament ieșit din acest laborator, cortizona, a adus beneficii care au acoperit desigur de multe ori sumele investite. (Am vizitat acest laborator și am stat de vorbă cu Tishler despre această problemă). După Tishler această desfășurare a lucrurilor nu ar fi avut loc fără intervenția masivă a statului. În 1964, 20 miliarde dolari din fonduri bugetare au fost destinate cercetării. Din acestea, cca 8 miliarde au mers la cercetările din întreprinderi (reprezentând cca 60% din cheltuielile acestora pentru cercetare, restul fiind acoperit din fonduri proprii), iar cca. 2 miliarde au servit pentru finanțarea cercetării din universități, reprezentând 75% din cheltuielile universităților pentru cercetare.

În Europa, intervenția statului a fost mai timpurie, dar ținând seama de proporții, nu mai puțin importantă. În Germania s-a simțit nevoia, încă înainte de primul război mondial, de organizații de cercetare din industrie și din universități. Astfel, a luat naștere rețeaua de institute numite la început „Kaiser Wilhelm” și apoi „Max Planck”. Acestea se ocupă, în general, de cercetarea fundamentală. Unele din ele au înregistrat însă remarcabile succese în aplicații ale rezultatelor cercetării proprii.

Uniunea Sovietică, angajată după revoluție într-un mare efort de învățământ și educație, a eliberat universitățile de o parte din sarcinile lor firești de cercetare, creându-se o dublă rețea de institute independente; unele de cercetare fundamentală funcționând sub egida Academiei de

Științe din Moscova, altele de cercetare aplicată, depinzând de ministerele productive. Cu toate reformele și reorganizările propuse și încercate în cursul anilor, procedând cu prudență și înțelepciune, Uniunea Sovietică se menține și în prezent la acest sistem.

Era fatal ca în toate țările și sub toate regimurile, omul de știință să fie coborât de pe pedestalul pe care de altfel nu se urcase din voia sa, în secolul al XIX-lea. Salariat al statului sau al întreprinderii, el se pierde în marea masă a sindicaliștilor. O evoluție normală a lucrurilor de care el nu are a se plânge. Dintr-o vocație și o misiune, știința devine o profesiune, un pătrățel într-o schemă. Firește acest proces de democratizare ia forme diferite, în țări. diferite, în funcție de gradul de cultură și civilizație al țării respective.

Sunt câteva întrebări care ar merita cred, să formeze subiecte de. meditație pentru cei care au luat asupra lor sarcina de a dirija știința:

1. Este posibilă o cercetare aplicativă, independentă și fără fundament științific?
2. Se poate calcula rentabilitatea cercetării fundamentale? Se pot prevedea efectele nocive asupra culturii și pagubele materiale care vor rezulta din suprimarea cercetării fundamentale?
3. Controlul birocratic masiv, continuu și obsedant asupra cercetării din partea unor organe birocratice cu competență în alte domenii decât cel științific, este el de natură a spori producția științifică sau o va micșora? Este de crezut că pe cale de contract se poate ajunge la un rezultat științific sau tehnic nou, la o prospectare a necunoscutului? Este sistemul contractelor mijlocul cel mai indicat pentru aprecierea muncii depusă în cercetare? Merită oamenii de știință neîncrederea care li se arată prin aceste controale?
4. Ținând seama de faptul că puterea de muncă a unui om este limitată, este util ca oamenii de știință să fie constrânși să dedice majoritatea timpului și puterii lor de muncă unor activități de natură administrativă, în locul muncii productive pentru care sunt pregătiți și plătiți? Sunt conștienți de răul pe care îl fac cei ce nu au altă menire decât să imagineze toată mașinăria birocratică ce apasă din ce în ce mai greu asupra celor ce produc știință?
5. Pot fi aplicate la munca științifică, fără grave prejudicii, aceleași forme de control contabil și financiar, ca la munca din întreprinderi productive?

Iată întrebări la care nu încerc să răspund.

Voi cita o idee a unui om care nu poate fi bănuیت că nu știe ce este cercetarea dirijată și ce avantaje prezintă ea. Iată ce a scris cândva Max Tishler:

„Interesul național este cel mai bine servit dacă nu uităm niciun moment că *dirijarea științei* nu a fost și nu va fi niciodată atât de importantă cât este *libertatea ei*“

Optimist din fire, sunt convins că vom reuși să fim destul de înțelepți să recunoaștem unele greșeli făcute și să găsim calea cea mai bună pentru scopul comun al tuturor: un viitor mai bun al poporului nostru.







## PARTE INTRODUCȚIVĂ

### STRUCTURA ȘI REACȚIILE COMPUȘILOR ORGANICI

#### OBIECTUL CHIMIEI ORGANICE

Despărțirea chimiei în două mari ramuri, chimia anorganică și chimia organică, datează abia de la începutul secolului al XIX-lea. Epoca aceasta coincide cu o dezvoltare a metodelor analitice, suficientă pentru a permite deosebirea substanțelor anorganice de cele organice.

Se obișnuia, încă din vechime, să se clasifice obiectele din natură, după proveniența lor, în unul din cele trei “regnuri”: mineral, vegetal sau animal. Clasificarea aceasta se depărta uneori mult de cea uzuală astăzi. Astfel, carbonatul de potasiu era considerat ca o substanță vegetală, fiindcă se obținea din cenușa plantelor, iar amoniacul și fosfatul de calciu, dintr-un motiv similar, ca substanțe animale. În schimb, chihlimbarul și acidul succinic izolat din el erau considerate ca substanțe minerale.

Către sfârșitul secolului al XVIII-lea începe să-și facă loc o clasificare a substanțelor pe baza compoziției lor. În special se recunoaște asemănarea dintre substanțele de proveniență animală și vegetală, în opoziție cu substanțele minerale. Primele se cuprind într-o categorie unică, sub numele de *substanțe organice*; prin contrast, substanțele regnului mineral se numesc *substanțe anorganice*. La acea epocă, noțiunea de element devenise de folosință comună. Lavoisier atribuia deosebirea dintre substanțele anorganice și cele organice faptului că cele dintâi sunt compuse din *radicali simpli*, iar cele din urmă din *radicali compuși*. După Lavoisier, radicalii substanțelor organice sunt compuși din elementele carbon, hidrogen și oxigen, la care, în cazul substanțelor animale, se mai adaugă azotul și fosforul. Prin “radicali” se înțelegeau acele părți componente simple ale substanțelor care se unesc cu oxigenul (considerat ca elementul central al combinațiilor chimice) spre a forma oxizi și acizi. Noțiunea de radical întrunea, deci, pe aceea de element și de atom, într-un mod nu tocmai bine precizat încă.

Termenul *chimie organică* a fost utilizat prima oară de Berzelius, în tratatul său de chimie (1808). Berzelius menține radicalii organici și accentuează caracterul lor complex. Deosebirea esențială între substanțele anorganice și cele organice el o vede însă în faptul că cele dintâi se pot obține în laborator, prin metode fizico-chimice simple, în timp ce ultimele sunt produse numai de ființele vii. De aici, Berzelius trage concluzia că formarea substanțelor organice, în organisme

vii, se datorește unei forțe misterioase pe care o numește “forță vitală”.

Teoria forței vitale este un exemplu tipic al unei teorii neștiințifice. Metoda științifică se bazează pe stabilirea de raporturi exacte dintre cauze și efecte. Generalizările științifice, numite legi, principii, teorii etc. nu au o valoare științifică decât în măsura în care ele nu sunt contrazise de faptele experimentale, de observarea naturii și de alte legi sau teorii științifice, bazate pe fapte experimentale sau pe observații. Teoria forței vitale încearcă să introducă în știință, pe cale dogmatică, elemente străine de metoda științifică, împrumutate altor domenii ale gândirii omenești. Ea constituie un exemplu de eroare fundamentală de metodă, comisă sub influențe mistico-religioase. O asemenea “teorie” nici nu ar merita să fie menționată, într-o lucrare care nu se ocupă în mod special cu istoria chimiei, dacă ea nu ar fi avut un rol determinant în despărțirea istorică a chimiei organice de cea anorganică.

După cum era și natural, teoria forței vitale a fost repede dezmințită prin *descoperirea sintezei organice*. Prima sinteză a unei substanțe organice, recunoscută unanim ca atare (altele mai vechi trecuseră neobservate), a fost obținerea ureei, prin încălzirea cianatului de amoniu, de către F. Wöhler (1828). Numeroase alte sinteze de substanțe organice, realizate în deceniile următoare, au întărit definitiv convingerea că substanțele organice se află sub imperiul acelorași legi naturale fizico-chimice ca substanțele anorganice. Scindarea chimiei în două discipline distincte a rămas însă definitivă.

Singurul criteriu pentru trasarea limitelor domeniului organic față de cel anorganic era, pe la mijlocul secolului trecut, acela al compoziției substanțelor. De la acea epocă datează o definiție a chimiei organice, mult răspândită încă în timpul nostru, potrivit căreia chimia organică este *chimia compușilor carbonului*, în timp ce chimia anorganică are drept obiect studiul compușilor tuturor celorlalte elemente (L. Gmelin, 1848; A. Kekulé, 1851). Această definiție recunoaște implicit unitatea științei chimice. Ea nu conține o justificare logică a faptului că se atribuie unui capitol al chimiei, acela ce tratează despre compușii unui singur element, importanța excepțională a unei ramuri independente a științei. Menținerea diviziunii tradiționale a chimiei se explică, de obicei, prin imensitatea materialului de fapte și observații sau se susține prin argumente de ordin didactic sau practic metodologic.

Aceste argumente au într-adevăr oarecare greutate. Compușii carbonului sunt mult mai numeroși decât compușii celorlalte elemente. În anul 1960, numărul compușilor organici era evaluat la 1.750.000, estimându-se o creștere anuală cu 90.000, în timp ce compușii anorganici nu treceau de 500.000. Dealtfel, numărul compușilor organici nu este limitat, ci se mărește neconținut prin sinteze noi sau prin descoperirea de noi compuși naturali, în timp ce creșterea corespunzătoare a numărului compușilor anorganici este mult mai lentă. Încadrarea compușilor carbonului printre combinațiile celorlalte elemente, în cursuri și tratate, ar tulbura unitatea schemei de clasificare a acestora din urmă și ar îngreuna expunerea simplă și clară a ambelor clase de compuși.

Dar această clasificare utilitară, fără bază logică, firește nu este satisfăcătoare și, dealtfel, ea nici nu este aplicată consecvent. După cum se știe, se obișnuiește ca mulți compuși ai carbonului, cum sunt oxizii carbonului, acidul carbonic, carbonații neutri și acizi ai metalelor, sulfura de carbon, carburile metalelor și însuși elementul carbon, în diferitele sale forme alotropice, să fie tratați în cadrul chimiei anorganice. Prin aceasta, proprietățile elementului carbon și ale compușilor săi pot fi mult mai bine scoase în relief și comparate cu proprietățile elementelor vecine din sistemul periodic.

S-a remarcat mai de mult că definirea chimiei organice, drept chimia elementului carbon, este imperfectă și prin faptul că ea nu ține seamă suficient de celelalte elemente care intră în compoziția compușilor organici. În majoritatea compușilor organici, carbonul este combinat numai cu puține elemente, în primul rând cu hidrogenul, apoi cu oxigenul și azotul și, într-un număr mai mic de compuși, cu halogenii și cu sulfurul. De aceea, aceste câteva elemente au fost numite *elemente organogene*, accentuându-se astfel rolul lor important în compoziția compușilor organici. Dar prin aceasta se introduce o limitare nejustificată de realitate. Chimia organică nu se mărginește la compușii acestor elemente și au fost obținuți astăzi, prin sinteză, compuși ai carbonului cu aproape toate elementele sistemului periodic. O definiție care s-ar baza pe apariția mai frecventă a câtorva elemente printre compușii organici nu ar întruni deci condițiile unei definiții logice.

Printre elementele care intră curent, alături de carbon, în compoziția compușilor organici, unul singur joacă însă un rol într-adevăr excepțional, unic. Acesta este *hidrogenul*. În primul rând este izbitor numărul mare de compuși organici care conțin hidrogen. Acesta este aproximativ egal cu numărul total de compuși organici, căci nu se cunosc decât cca. 500-600 compuși ai carbonului, printre cei numiți curent organici, fără hidrogen. Dacă se mai ține seamă de faptul că hidrogenul intră și în compoziția unui număr mare de compuși anorganici, se ajunge la concluzia că dintre toate elementele hidrogenul este acela care formează compușii cei mai numeroși și nu carbonul, cum se afirmă de obicei. Se pune deci întrebarea: care este elementul cu proprietăți unice manifestându-se prin formarea unui număr foarte mare de combinații, carbonul sau hidrogenul? Este oare corect să se atribuie acest caracter unic exclusiv carbonului, atunci când numărul combinațiilor carbonului, la care nu ia parte hidrogenul, este atât de mic ?

Este evident că proprietățile excepționale, care determină caracterul unic al compușilor organici, nu aparțin exclusiv nici carbonului, nici hidrogenului, ci combinațiilor dintre aceste două elemente, hidrurilor carbonului sau *hidrocarburilor*. Din hidrocarburi se pot deriva teoretic, și în mare măsură și practic, toți compușii organici, prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomii altor elemente. Hidrocarburile formează baza naturală de clasificare a tuturor compușilor organici. De aici decurge o definiție clară, oglindind cel mai bine realitatea: *chimia organică este chimia hidrocarburilor și a derivaților lor* (K. Schorlemmer, 1889). Toate combinațiile organice pot fi derivate formal de la hidrocarburi prin reacții (reale sau imaginare) de înlocuire a unuia sau

mai multor atomi de hidrogen cu alți atomi sau grupe de atomi.

Este adevărat că nici această definiție nu trasează o frontieră riguroasă între chimia anorganică și chimia organică. Astfel, oxidul și bioxidul de carbon, care sunt tratați de obicei în chimia anorganică, pot fi considerați ca derivați ai metanului în aceeași măsură în care derivă de la această hidrocarbură metanolul sau acidul formic. Acest neajuns este însă de mică însemnătate. Nici natura nu cunoaște asemenea limite nete între fenomene. Mai important este însă faptul că definiția aceasta evidențiază caracterul fundamental deosebit al hidrocarburilor, față de hidrurile tuturor celorlalte elemente.

Așezarea hidrocarburilor la baza definirii compușilor organici mai scoate în relief și un alt aspect fundamental al problemei, semnalat și în definițiile vechi, acela al complexității radicalilor organici sau, altfel spus, rolul esențial pe care îl joacă *structura* în determinarea caracterului distinctiv al compușilor organici. Cu toate că și în chimia anorganică (de ex. în chimia silicaților) structura moleculelor și a fazelor solide s-a dovedit, în timpul din urmă, de mare însemnătate pentru caracterizarea substanțelor și corecta interpretare a proprietăților lor, ea nu atinge nici pe departe importanța fundamentală pe care o posedă în chimia organică. Caracterul distinctiv esențial al compușilor organici rezidă tocmai în relațiile reciproce dintre diferiții atomi care constituie moleculele organice și care sunt cuprinse în ceea ce se numește structură.

După cum se vede, deși criteriile pe care se bazează despărțirea chimiei în două mari ramuri au variat în cursul dezvoltării acestei științe, observațiile chimiștilor vechi, în această privință, sunt și astăzi perfect valabile. “Chimia organică este o știință așa de particulară, încât atunci când un chimist trece de la studiul substanțelor anorganice la acela al substanțelor organice, el pășește pe un teren cu totul nou” (Berzelius, 1808). Chimia organică are liniile ei de gândire și metodele ei de lucru specifice, diferite de acelea ale chimiei anorganice.

## I. STRUCTURA COMPUȘILOR ORGANICI

### 1. FORMULE BRUTE ȘI MOLECULARE. IZOMERIE

**Izolarea și caracterizarea substanței.** S-a spus mai sus că majoritatea combinațiilor organice sunt compuse din puține elemente: în afară de carbon, din hidrogen, oxigen și azot și, mai rar, din halogeni și sulf. De aceea, analiza calitativă servește, în chimia organică, într-o mult mai mică măsură decât în chimia anorganică, pentru caracterizarea și identificarea unei substanțe. Cele mai multe substanțe organice nu au reacții caracteristice de culoare sau de precipitare, cum au ionii substanțelor anorganice.

O substanță organică nu este caracterizată decât dacă i se stabilește compoziția, adică dacă se

determină, prin analiza elementară cantitativă, procentul fiecărui element care o compune.

Analiza elementară se poate efectua numai cu o *substanță pură*, adică un preparat care conține o singură specie de molecule. Una din primele operații, și din cele mai importante, este deci izolarea substanței pure și stabilirea purității. În natură nu se întâlnesc substanțe pure, corespunzând definiției de mai sus, decât în mod excepțional, iar prin sinteză se obțin, de cele mai multe ori, amestecuri mai mult sau mai puțin complicate. Metodele care servesc curent pentru izolarea substanței pure din amestecuri sunt distilarea, pentru substanțele volatile, și cristalizarea pentru cele solide. O mare importanță au dobândit în timpul din urmă metodele cromatografice. Se mai întrebuințează extragerea cu dizolvanți, dializa, transformarea substanței în compuși chimici ușor de descompus și alte metode cu aplicații mai puțin generale. Adesea se aplică succesiv mai multe din aceste metode.

Caracterizarea substanței pure și stabilirea gradului ei de puritate se face prin măsurarea proprietăților ei fizice, iar rezultatul acestor măsurători se exprimă prin valori numerice (*constante fizice*). Constantele fizice ale unei substanțe pure sunt valori neschimbătoare care, împreună cu compoziția elementară, individualizează substanța față de oricare alta. O substanță pură fierbe (când presiunea nu variază) la o anumită temperatură fixă (punct de fierbere la acea presiune), are o anumită tensiune de vapori, are un anumit punct de topire, o anumită densitate etc. Amestecurile nu fierb și nu se topesc la temperaturi fixe, ci pe intervale mai largi de temperatură. Prin repetarea operațiilor de purificare și prin determinarea constantelor fizice se verifică gradul de puritate a substanței.

Principalele constante fizice care se măsoară la substanțele organice sunt: punctul de fierbere (p.f.), punctul de topire (p.t.), indicele de refracție ( $n$ ) pentru lumină monocromatică de o anumită lungime de undă, densitatea ( $d$ ), solubilitatea în diverși dizolvanți, căldura de ardere. În cazuri speciale se determină rotația planului de polarizare a luminii polarizate (la substanțe optice active), absorbția luminii, constanta dielectrică, tensiunea superficială, viscozitatea, conductibilitatea electrică etc. Se înțelege că aceste proprietăți pot prezenta, în afară de utilitatea lor pentru caracterizarea substanței, și un interes în sine teoretic sau practic (v. cap. "Proprietăți fizice ale compușilor organici", p. 80).

*Analiza elementară cantitativă* (Justus Liebig, 1830) se realizează prin arderea substanței într-un tub prin care trece un curent de oxigen și în care se află un agent oxidant (oxid de cupru sau cromat de plumb). Producții arderii sunt întotdeauna aceiași, și anume gaze: carbonul se transformă în bioxid de carbon, hidrogenul în apă, iar azotul se degajă în stare liberă. Primii doi se determină gravimetric, cel din urmă, volumetric. Halogenii și sulful, în substanțele care conțin aceste elemente, se determină distrugând substanța organică prin oxidare sau hidrogenare și dozând ionii care rezultă. Oxigenul se poate doza și direct, prin hidrogenarea distructivă a substanței, dar de cele mai multe ori el se determină prin diferență.

**Formulă empirică sau brută.** Din rezultatul analizei elementare, care exprimă compoziția

substanței în procente de greutate, se poate afla prin calcul *formula empirică* sau *brută*. Pentru aceasta se împart numerele, reprezentând compoziția procentuală, la greutatea atomică ale elementelor respective; câturile obținute arată raportul atomilor, unul față de altul, în combinație; pentru a obține numere întregi, ele se împart la cel mai mic dintre ele. Astfel, metanul are compoziția 75% carbon și 25% hidrogen, în greutate:

$$\begin{array}{rclclcl} \text{C} & 75 & : & 12 & = & 6,25 & \text{H} & 25 & : & 1 & = & 25 \\ & 6,25 & : & 6,25 & = & 1 & & 25 & : & 6,25 & = & 4 \end{array}$$

Formula brută a metanului este deci  $\text{C}_1\text{H}_4$ . Analiza elementară a etanului arată compoziția: C 80%; H 20%. Un calcul analog celui de mai sus duce la formula brută  $\text{C}_1\text{H}_3$ .

**Formulă moleculară.** Formula brută nu indică altceva decât raportul numeric al atomilor în toată masa substanței.

Proprietățile combinațiilor organice ne obligă însă, într-o măsură mult mai mare decât în chimia anorganică, să ținem seamă de faptul că ele sunt compuse din molecule, adică din construcții individuale alcătuite dintr-un număr relativ mic de atomi, uniți strâns și rigid între ei.

A cunoaște proprietățile unei substanțe echivalează deci cu a cunoaște proprietățile moleculelor ei. Primul pas de făcut în această direcție este stabilirea *formulei moleculare*, adică a unei formule care indică felul și numărul de atomi conținuți în molecula substanței. Formula moleculară poate fi egală cu formula brută sau poate fi un multiplu întreg al acesteia. Pentru a hotărâ între diversele posibilități este necesar să se cunoască *greutatea moleculară* a substanței.

Metodele întrebuintate pentru măsurarea acesteia sunt cele cunoscute din chimia fizică. La gaze se măsoară densitatea și se aplică legea lui Avogadro. La substanțele ce se pot transforma în vapori, metoda cea mai indicată este a dezlocuirii aerului (Victor Meyer). Pentru celelalte substanțe se aplică metodele ebullioscopice și crioscopice în diversele lor variante.

Metanul are greutatea moleculară 16; formula sa moleculară coincide deci cu formula sa brută,  $\text{CH}_4$ . Etanul are însă greutatea moleculară 30; formula sa moleculară este deci dublul formulei brute,  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Ne vom opri asupra metodei chimice care este folosită adesea, deși nu conduce, ca metodele fizice, la valori absolute, ci numai la valori minimale pentru formula moleculară. Această metodă constă în transformarea substanței într-un derivat al ei și în stabilirea formulei brute a acestuia. Astfel, formula brută a acidului acetic este  $\text{CH}_2\text{O}$ . Acest acid formează o sare de argint a cărei formulă brută este  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$ . Cum în această sare atomul de argint înlocuiește un atom de hidrogen, formula acidului acetic nu poate fi mai mică, decât  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . La fel benzenul, a cărui formulă brută este  $\text{CH}$ , formează prin tratare cu brom, brombenzenul, cu formula brută  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ . Deci, formula cea mai mică posibilă a benzenului este  $\text{C}_6\text{H}_6$  dar ea ar putea fi și  $(\text{C}_6\text{H}_6)_n$ . Hotărârea nu este posibilă în aceste cazuri decât prin determinarea greutății moleculare pe cale fizică. În cazul benzenului se găsește greutatea moleculară 78, care corespunde formulei moleculare  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

**Izomerie.** Cunoașterea formulei moleculare este suficientă pentru caracterizarea unor substanțe simple, cum sunt  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  etc.; ea nu mai corespunde însă necesității de

individualizare la substanțe mai complicate. În timp ce se cunoaște o singură substanță cu formula  $\text{CH}_4$ , sau  $\text{CH}_4\text{O}$ , se cunosc șapte substanțe care au formula moleculară  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  și nu mai puțin de 104 cu formula  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Toate aceste substanțe se deosebesc prin proprietățile lor fizice și chimice.

Substanțele care au aceleași formule moleculare, dar proprietăți deosebite, se numesc *izomeri* (*iso* = aceleași, *meros* = părți) (Faraday 1825, Wöhler 1828, Berzelius 1831).

Izomeria nu se poate explica decât admitând că atomii ocupă în moleculele substanțelor izomere poziții diferite unii față de alții. Asemenea așezări diferite nu sunt însă posibile decât făcând ipoteza că legăturile dintre atomii care alcătuiesc o moleculă sunt rigide și că atomii ocupă în moleculă poziții neschimbătoare. O formulă completă a moleculei unei substanțe trebuie să exprime deci pozițiile relative ale atomilor și natura legăturilor care îi unesc. O asemenea formulă se numește *formulă de structură*.

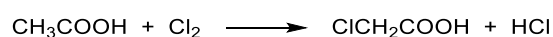
## 2. TEORIA STRUCTURII COMPUȘILOR ORGANICI

**Scurt istoric al teoriilor chimice în secolul al XIX-lea.** Concepția lui Lavoisier, după care radicalii organici sunt compuși din două sau mai multe elemente (v. p. 1), a fost confirmată, în jurul anului 1830, de numeroase observații experimentale. Prin radicali se înțelegeau acele părți componente ale substanțelor care rămân neschimbate în cursul transformărilor chimice ale substanțelor. Cu același înțeles se întrebuințează cuvântul *radical* și astăzi. Radicalii joacă deci, în substanțele organice, același rol ca atomii sau elementele în compușii anorganici. Astfel, Liebig și Wöhler (1832) au arătat că prin acțiunea clorului sau bromului asupra uleiului de migdale amare (benzaldehyda, în formulare modernă  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ) se formează clorura și bromura de benzoil ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$ ), care tratate cu apă dau acidul benzoic ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ), cu alcool, benzoatul de etil ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_6$ ), cu amoniac, benzamida ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ ) etc. Toate aceste substanțe conțin *radicalul benzoil*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ . Benzaldehyda nu este altceva decât hidrura de benzoil. La aceeași epocă s-a recunoscut că substanțele numite astăzi alcool etilic, eter etilic, clorură de etil și nitrit de etil conțin toate *radicalul etil*,  $\text{C}_2\text{H}_5$ . În mod similar au fost identificați și alți radicali, adică grupe de atomi ce rămân neschimbați în transformările chimice. (Radicalul benzoil se formula  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , iar radicalul etil,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  sau uneori  $\text{C}_4\text{H}_5$ , deoarece se atribuia carbonului greutatea atomică 6 și oxigenului greutatea atomică 8.)

Cea mai veche teorie despre natura legăturilor dintre atomi în combinațiile chimice este *teoria electrochimică* a lui Berzelius (1819). Sub influența marilor descoperiri din domeniul electrochimiei, de la începutul secolului al XIX-lea, anume a fenomenelor galvanice și a obținerii metalelor alcaline prin electroliză (Davy, 1807), teoria aceasta distinge între atomi sau radicali pozitivi și negativi, după cum aceștia se deplasează în timpul electrolizei spre catod sau spre anod.

Combinățiile chimice erau explicate prin atracții electrostatice între atomi sau radicali de semn contrar. Deși contrazisă de numeroase observații experimentale, cum este de ex. faptul că oxigenul se combină energic cu sulfurul, electronegativ ca și el, dar reacționează mult mai greu cu plumbul, electropozitiv, teoria s-a bucurat totuși de o largă răspândire până pe la 1840.

Curând au fost descoperite numeroase reacții ce nu se puteau explica prin teoria electrochimică. Astfel s-a observat că atunci când se tratează cu clor unele substanțe organice, cum sunt ceara, seul etc., ele elimină hidrogen sub formă de acid clorhidric și înglobează clor, fără a-și schimba aspectul și proprietățile fizice. Alcoolul, tratat cu clor, dă naștere unui compus clorurat numit cloral, iar acidul acetic, tratat la fel, dă acidul cloracetic (Dumas, 1834), o reacție care se formulează modern astfel:



Interpretarea corectă a fenomenului este că, în aceste reacții, un atom de clor ia locul, *se substituie*, unui atom de hidrogen, care se elimină combinându-se cu un al doilea atom de clor. Acidul cloracetic obținut are proprietăți cu totul asemănătoare cu ale acidului acetic, formând ca și acesta săruri și alți derivați. Prin urmare, un element negativ cum este clorul (sau oxigenul, în alte cazuri) poate înlocui un element pozitiv, cum era considerat hidrogenul, și poate să îndeplinească aceeași funcțiune ca și acesta în compusul rezultat. Concluzia aceasta era în completă contrazicere cu teoria electrochimică.

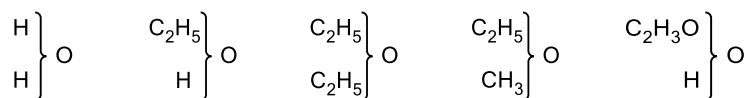
Descoperirea fenomenului substituției a condus la o teorie nouă a combinațiilor chimice, numită *teoria unitară* (Gerhardt, Laurent, 1848), contrastând cu teoria electrochimică, numită și *dualistă*. După noua teorie, substanțele ar fi compuse din molecule unitare, în care atomii sunt aranjați într-o ordine determinată, dar necunoscută încă, spre deosebire de teoria dualistă care consideră toate substanțele chimice ca sisteme binare, asemănătoare oxizilor și sărurilor. Astfel, în teoria unitară, un alcool este reprezentat ca un compus al elementelor carbon, hidrogen și oxigen, în timp ce, în teoria dualistă, el este considerat ca o combinație între un radical compus din carbon și hidrogen, unit, la rândul lui, cu elementele apei. În teoria dualistă se admitea că, în radicali, atomii sunt legați între ei mult mai strâns decât sunt uniți la rândul lor, între ei, radicalii. Astfel se explică numeroasele încercări, făcute sub influența teoriei dualiste, de a se obține radicalii în stare liberă, așa cum se obțin elementele din combinațiile lor (v. cap. "Radicali liberi").

După cum se vede, teoria dualistă dădea socoteală mai ales de fenomenele chimiei anorganice, în special din domeniul acizilor, bazelor, sărurilor, oxizilor etc., în timp ce teoria unitară s-a născut din necesitatea de a lămuri comportarea combinațiilor organice. Teoria electrochimică încerca să explice formarea compușilor chimici cu ajutorul unui fenomen fizic bine cunoscut, atracția electrostatică; dimpotrivă, teoria unitară în general se abține de la orice considerație cu privire la natura forțelor chimice ce unesc atomii în molecule, considerând tacit aceste forțe identice prin natura lor în toți compușii, indiferent de felul atomilor pe care îi leagă.



Ambele teorii au comis eroarea de a încerca să cuprindă toate combinațiile chimice într-o interpretare unică, în timp ce în realitate fiecare dintre ele este valabilă într-o anumită clasă de combinații. Incapacitatea teoriilor chimice de a explica natura fizică a forțelor ce unesc atomii în molecule a persistat până în epoca noastră, când aceste fenomene încep să fie înțelese pe baza rezultatelor fizicii.

Teoria unitară, bazată pe fenomenul substituției, a constituit prilejul unor noi cercetări experimentale, care au condus la descoperirea, în cea mai mare parte prin sinteză, a unui mare număr de compuși noi. O deosebită însemnătate pentru dezvoltarea ulterioară a chimiei a avut-o cercetarea eterilor (Williamson, 1850). Dizolvând potasiu metalic în alcool și tratând această soluție cu iodură de etil s-a obținut eterul (etilic) obișnuit; înlocuind apoi alcoolul etilic cu alcool metilic, s-a obținut eterul mixt, metil-etilic (v. cap. „Eteri”). Cercetătorul a interpretat corect aceste rezultate, considerând alcoolii și eterii ca derivați ai apei (pentru care admite formula  $H_2O$ , în locul formulei „echivalent”,  $HO$ , folosită în teoria dualistă):



Tipul: apă alcool eter eter mixt acid acetic

Prin încercări făcute câțiva ani înainte (Hofmann, Würtz) se stabilise o înrudire similară a aminelor primare, secundare și terțiare cu amoniacul, iar Gerhardt (1852) descoperise anhidridele acizilor.

Generalizarea logică a acestor fapte, bazată pe teoria substituției, a fost numită *teoria tipurilor* (Gerhardt, 1852). Potrivit acestei teorii, compușii organici derivă de la trei (sau patru) tipare sau *tipuri*, anume:  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  (și  $HCl$ ). Compușii organici iau naștere prin înlocuirea atomilor de hidrogen din aceste tipuri, cu grupe de atomi (resturi sau radicali). Teoriei tipurilor i se datorește precizarea unor noțiuni ca acelea de *serie omoloagă* și *funcțiune chimică* (v. mai departe), încetățenite definitiv în chimia organică.

Teoria tipurilor avea, între altele, inconvenientul de a încadra compușii organici în scheme sau “șabloane” mai mult sau mai puțin formale. Rolul ei în dezvoltarea chimiei rezidă însă în aceea că ea a condus la noțiunea de valență și că a netezit drumul pentru teoria structurii.

Din formulele tipice de felul celor de mai sus reieșea că oxigenul are o *capacitate de saturație* de două ori mai mare decât hidrogenul, iar azotul, fosforul și arsenul, de trei ori mai mare. S-a recunoscut curând că această capacitate de saturație, numită “atomicitate”, “bazicitate” și, în sfârșit, *valență*, este o *proprietate fundamentală a atomilor* elementelor respective, independentă de formularea “tipică” a combinațiilor la care iau parte acești atomi (Frankland, 1853).

Atingerea acestui rezultat, de importanță incalculabilă pentru dezvoltarea ulterioară a chimiei, a fost mult îngreunată de folosirea formulelor chimice pe bază de echivalenți în loc de

mase atomice (v. mai sus formulele radicalilor benzoil și etil). Datorită acestor formulări noțiunea de moleculă, așa cum ea decurge din legea lui Avogadro, era adesea neglijată, folosindu-se simple formule brute în locul formulelor moleculare. Lui Cannizzaro (1858) i se datorește stabilirea definitivă a maselor atomice ale carbonului și oxigenului la valorile 12 și 16 (în loc de 6 și 8).

Următorul pas înainte l-a constituit stabilirea *tetravalenței carbonului* (Kekulé, 1858). Astfel, celor trei “tipuri” principale:  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ , li se alătură un al patrulea, metanul,  $CH_4$ . Prin aceasta devine posibilă, cel puțin în principiu, o formulare rațională a radicalilor și se statuează clar că nu radicalii, ci atomii sunt cele mai simple componente ale moleculelor. Totuși, teoria tipurilor nu a fost abandonată imediat și Kekulé, inconsecvent față de marea sa descoperire, a continuat, timp de câțiva ani, să admită că formulele chimice nu sunt decât “formule de reacție” și nu adevărate formule de constituție, cu alte cuvinte formulele nu ar reprezenta așezarea reală a atomilor, unii față de alții, în molecule, ci ar reda numai transformările moleculelor în reacțiile chimice.

Deosebit de interesantă este o lucrare a lui Couper (1858) în care, în afară de tetravalența carbonului, se semnalează, pentru prima oară, proprietatea atomilor de carbon de a se lega între ei, în formă de *lanțuri* sau *catene*. Formulele lui Couper, în care simbolurile atomilor sunt unite prin *liniute de valență*, au rămas definitiv în știință.

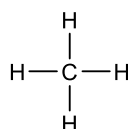
Lui A. M. Butlerov (1861) îi revine însă marele merit de a fi dat formă clară și generală acelei teorii a structurii combinațiilor chimice, care se mai folosește și astăzi. Teoria structurii încheie o epocă sterilă de teorii obscure și de polemici aprige ce dura în chimia organică de peste 40 de ani. Sub influența ei, chimia cunoaște imediat o înflorire rapidă fără analogie în istoria altor științe.

**Teoria structurii compuşilor organici.** După noua teorie, proprietățile unei substanțe sunt determinate de natura și numărul atomilor care o compun și de „relația chimică” a fiecărui atom cu ceilalți atomi din moleculă, adică de modul legării atomilor între ei. Acesta se numește, după Butlerov, *structura chimică a substanței*.

Substanțele cu aceeași formulă moleculară și cu atomii legați în același mod între ei sunt identice; substanțele cu aceeași formulă moleculară, dar cu altă așezare a atomilor unii față de alții, sunt izomere. De aici rezultă că fiecare substanță are o structură definită și numai una. Teoria oferă metode pentru a prevedea toate structurile posibile pentru o formulă moleculară dată, deci permite să se prevadă izomerii posibili. În aceasta constă marea ei valoare practică și totodată aceasta a permis verificarea ei imediată. Într-o serie de lucrări s-a putut dovedi că toți izomerii prevăzuți de teoria structurii, și numai aceștia, există în realitate.

*Formula de structură* a unei substanțe se determină, în primul rând, pe baza formulei ei moleculare și a valenței elementelor care o compun. De ex. metanul, care este cea mai simplă combinație organică, fiind compus din carbon tetravalent și hidrogen monovalent, nu poate avea

decât următoarea formulă de structură:



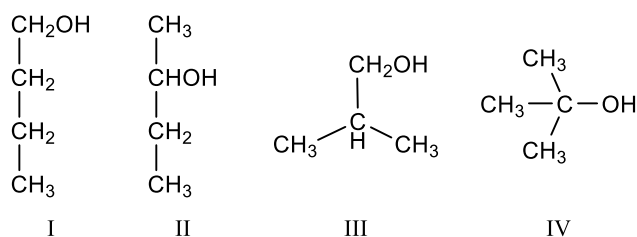
În cazul moleculelor mai complicate, în afară de formula moleculară și de valența elementelor componente, se mai ține seamă, la stabilirea structurii, de reacțiile chimice ale substanței. (Și proprietățile fizice ale substanței pot servi la stabilirea structurii, după cum se va arăta mai departe.) Proprietățile substanțelor fiind determinate de structura lor, este evident că structura se poate cunoaște din studiul proprietăților.

Pentru stabilirea structurii unei substanțe se iau în considerație toate formulele de structură posibile, compatibile cu formula moleculară și se alege, pe baza proprietăților chimice, aceea care corespunde acestor proprietăți. Astfel, alcoolul etilic, cu formula moleculară  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , poate avea una din următoarele formule de structură izomere:

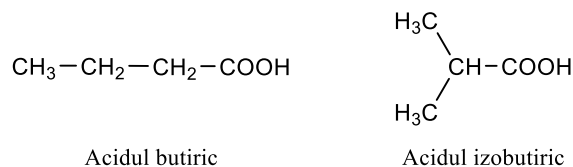


Numai formula I oglindește proprietățile chimice ale alcoolului etilic: tratând această substanță cu sodiu, se poate înlocui un atom de hidrogen, și numai unul, prin acest metal. În formula I, unul dintre atomii de hidrogen este legat în mod diferit de ceilalți cinci; în formula II toți cei șase atomi de hidrogen sunt legați în același mod, deci trebuie să fie echivalenți. Prin tratarea alcoolului etilic cu acid iodhidric se obține iodura de etil, care nu poate avea decât următoarea formulă de structură,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ . Deci, în această reacție s-a înlocuit grupa OH cu I. Numai în formula I cei doi atomi O și H sunt legați unul de altul, în așa mod încât să poată fi eliminați împreună. Dacă se mai pot găsi și alte reacții de acest fel, probabilitatea în favoarea formulei I crește mult. Dacă, pe de altă parte, este posibil să se cunoască și combinația care corespunde formulei II, iar proprietățile acestei combinații coincid cu cele ce pot fi prevăzute pe baza formulei II, atunci probabilitatea ca formula I să fie bine aleasă devine certitudine. În exemplul de față, compusul cu formula II, eterul metilic, este cunoscut și el este diferit de alcoolul etilic (izomer).

Următorul exemplu va arăta metoda prin care a fost lămurit un caz de izomerie, în epoca inițială a teoriei structurii. Butlerov a prevăzut că pot exista patru alcooli butilici izomeri, pentru care a introdus numirile, ce se utilizează și astăzi, de alcooli primari, secundari și terțiari:



De asemenea, a prevăzut că acestor alcooli le corespund numai două hidrocarburi saturate, *butanul* și *izobutanul* (v. mai jos) și doi acizi:

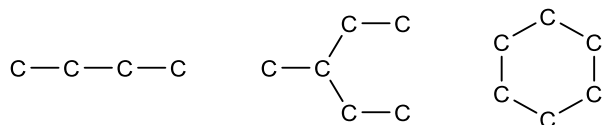


Cunoscut era un singur alcool butilic, izolat din fuzel (Würtz, 1852). Acesta dă prin oxidare acid izobutiric, și are deci structura III. Alcoolul butilic terțiar IV a fost sintetizat de Butlerov (1863) din clorură de acetyl și dimetil-zinc. Structura acestui alcool a fost confirmată prin transformarea lui în izobutenă și a acesteia în izobutan. Un al treilea alcool izomer a fost obținut (1863) prin hidroliza iodurii de butil (secundare), formată din eritritol prin reducere cu acid iodhidric. Acest alcool dă prin oxidare o cetonă și este deci alcoolul secundar II. Alcoolul butilic normal primar I a fost preparat mai târziu (1871) prin reducerea aldehidei respective.

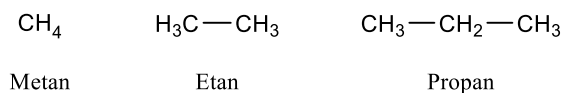
Unele cazuri de izomerie, greșit interpretate, au ridicat în epoca inițială a teoriei structurii problema dacă cele patru valențe ale carbonului sunt echivalente între ele sau nu. În cazul negativ, aceasta ar fi condus la un număr mai mare de izomeri. Întâi a fost dovedită echivalența celor două valențe ale grupei  $>\text{CO}$ , preparându-se cetone,  $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ , pe diferite căi și constatându-se identitatea produșilor obținuți (Popov, 1868). Echivalența generală a celor patru valențe ale carbonului a fost dovedită mai târziu (Henry, 1886). Dealtfel, niciunul din izomerii ce ar fi trebuit să existe, dacă valențele carbonului nu ar fi echivalente, nu a fost observat vreodată în realitate.

Butlerov a mai prevăzut că, în afară de relațiile dintre atomii direct legați unii de alții și care determină structura chimică, mai există și influențe reciproce între atomii mai depărtați din moleculă. Atunci când legile acestor influențe între atomii moleculelor vor fi exact cunoscute va fi posibil să se prevadă proprietățile substanțelor, în special reactivitatea lor chimică, din simpla cunoaștere a structurii.

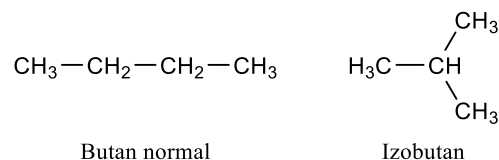
**Catene de carbon. Hidrocarburi.** Carbonul are proprietatea pe care nu o au decât într-o măsură restrânsă câteva alte elemente (siliciul, borul, azotul), de a se uni cu el însuși. Un număr, în teorie infinit și în practică foarte mare, de atomi de carbon se pot lega între ei și forma lanțuri sau *catene* drepte, ramificate sau ciclice:



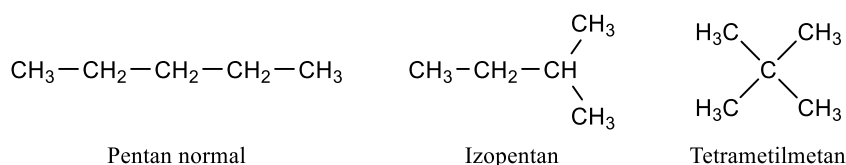
Prin saturarea valențelor rămase libere, în catene de felul celor de mai sus, cu atomi de hidrogen, se deduc schematic formulele *hidrocarburilor*:



În hidrocarburile cu mai mult de trei atomi de carbon în moleculă sunt posibile mai multe așezări ale atomilor. Numărul izomerilor prevăzuți astfel de teorie corespunde celor cunoscuți în realitate. La butan,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , sunt posibili doi izomeri:



Pentanul,  $C_5H_{12}$  are trei izomeri:



La hexan,  $C_6H_{14}$ , sunt cinci izomeri posibili și cunoscuți (v. cap. “Alcani”, p. 226).

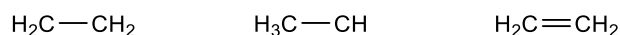
Cu creșterea numărului de atomi din moleculă, numărul izomerilor se mărește mult. Pentru formula  $C_7H_{18}$  sunt posibili 9 izomeri, pentru  $C_{10}H_{22}$ , 75 izomeri, pentru  $C_{12}H_{26}$ , 355 izomeri. etc. Acest fel de izomerie, bazat pe ramificația catenei de carbon, se numește *izomerie de catenă*.

**Hidrocarburi nesaturate. Legături duble și triple.** Conform teoriei valenței, într-o moleculă care conține doi atomi de carbon, cum este de ex. etanul,  $CH_3-CH_3$ , două din cele 8 valențe ale carbonului servesc la unirea atomilor de carbon între ei; pentru a lega atomii de hidrogen rămân disponibile 6 valențe. În general, numărul maxim de atomi de hidrogen care pot fi legați de o catenă cu  $n$  atomi de carbon este de  $2n+2$ . Hidrocarburile care conțin acest număr maxim de atomi de hidrogen, și au deci formula  $C_nH_{2n+2}$ , se numesc *saturate*.

Se cunosc hidrocarburi în care numărul de atomi de hidrogen este mai mic decât cel cerut de formula de mai sus. Cea mai simplă hidrocarbură de acest fel este *etena*, a cărei formulă moleculară este  $C_2H_4$  și care conține deci cu doi atomi de hidrogen mai puțin în moleculă decât etanul.

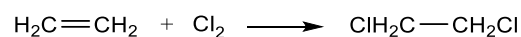
Etena are proprietatea de a se combina cu clorul și bromul dând naștere unor combinații:  $C_2H_4Cl_2$  și  $C_2H_4Br_2$ . În moleculele acestor substanțe numărul atomilor monovalenți, legați de cei doi atomi de carbon, este de șase, ca în etan. Reacțiile prin care se combină etena cu halogenii (și cu mulți alți reactivi) sunt *reacții de adiție*, fiindcă formulele noilor substanțe rezultate sunt suma formulelor substanțelor care se combină. Hidrocarburile capabile de a da reacții de adiție se numesc *nesaturate*. Hidrocarburile saturate nu dau reacții de adiție. Prin adiția a doi atomi de hidrogen la o hidrocarbură nesaturată, cum ar fi etena, se obține o hidrocarbură saturată, etanul.

Formula etenei ar putea fi una din următoarele trei:



Primele două din aceste formule nu sunt în concordanță cu teoria valenței, fiindcă au valențe libere sau atomi de carbon cu valență mai mică decât patru. De aceea s-a ales formula a treia, în care atomii de carbon, ambii tetravalenți, sunt uniți printr-o *legătură dublă* (E. Erlenmeyer, 1862).

Se admite că reacțiile de adiție se produc prin desfacerea uneia din cele două legături și unirea celor două valențe rezultate cu reactivul care se adăunează. Consecința este că: 1) la o hidrocarbură nesaturată nu se poate adăuna niciodată un singur atom monovalent, ci întotdeauna doi; 2) cei doi atomi monovalenți se leagă de doi atomi de carbon învecinați:



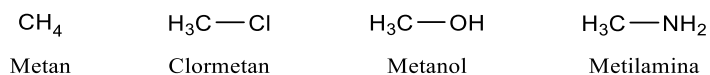
Toate faptele experimentale cunoscute confirmă aceste cerințe ale teoriei.

Se cunosc și hidrocarburi nesaturate, cum este *acetilena*,  $C_2H_2$  în care doi atomi de carbon sunt uniți printr-o *legătură triplă* și care adăunează, prin urmare, patru atomi monovalenți, pentru a trece într-o combinație saturată.

O clasă deosebit de importantă este aceea a *hidrocarburilor aromatice*, din care face parte *benzenul*,  $C_6H_6$ , cel mai simplu reprezentant al ei. Pentru păstrarea unității expunerii, structura hidrocarburilor aromatice va fi descrisă într-un capitol special.

**Funcțiuni organice.** Hidrocarburi saturate au o reactivitate mică. Prin introducerea unei duble legături sau a unui atom de oxigen, sulf, azot etc. în molecula lor, aceasta dobândește o reactivitate specifică și de obicei mărită față de a hidrocarburi de bază. Combinațiile astfel formate au o *funcțiune chimică*. Grupa în care rezidă această funcțiune este *grupa funcțională*.

O combinație organică este formată deci din două părți: din *restul* sau *radicalul* unei hidrocarburi (prescurtat R) și dintr-o grupă funcțională. Ca exemplu menționăm câteva combinații care derivă de la metan și conțin diferite grupe funcționale:



Combinațiile care au radicali deosebiți, dar grupe funcționale identice, au proprietăți asemănătoare: de ex. toate substanțele care conțin grupe  $C=C$  sunt nesaturate; cele care conțin grupa funcțională OH, alcoolii, au un atom de hidrogen reactiv, înlocuibil prin metale; cele care conțin grupa  $NH_2$ , aminele, au proprietăți bazice etc. Totuși, și radicalul hidrocarburi influențează proprietățile grupei funcționale. Marea varietate a proprietăților combinațiilor organice se datorește tocmai influențelor reciproce dintre radical și grupele funcționale.

Introducerea grupelor funcționale în molecule face posibilă o nouă formă de izomerie. Așa de exemplu, nu se cunoaște decât un singur propan, de la care pot deriva însă doi alcooli:



La hidrocarburi mai complicate, numărul izomerilor (numiți *izomeri de poziție*), care pot lua naștere în acest mod, este foarte mare.

**Serii omoloage.** Formulele hidrocarburilor saturate despre care a fost vorba mai sus:

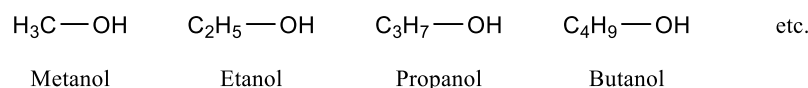


formează un șir în care fiecare termen diferă de cel precedent printr-o grupă  $CH_2$ . Un asemenea șir se numește *serie omoloagă*, iar termenii lui sunt *omologi* între ei.

Seria omoloagă a hidrocarburilor saturate are formula generală  $C_nH_{2n+2}$ . La fel se pot deriva

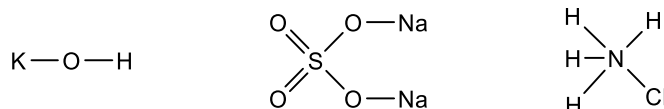
serii omoloage de la hidrocarburile nesaturate, aromatice etc.

Dacă în seria omoloagă de mai sus se înlocuiește un atom de hidrogen printr-o grupă funcțională, se obține o nouă serie omoloagă:



Formula generală a acestei serii omoloage a alcoolilor saturați va fi  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ .

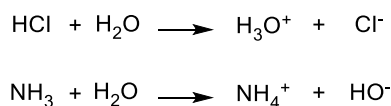
**Legături chimice.** După cum s-a mai spus, teoriile chimiei, cu excepția vechii teorii electrochimice, nu s-au preocupat de natura forțelor ce unesc atomii în combinațiile chimice. În tot secolul trecut, cunoștințele despre natura fizică a acestor forțe erau rudimentare. În urma succeselor ei remarcabile în chimia organică, teoria structurii chimice a fost extinsă tacit și la compușii anorganici. Se vorbea adesea despre molecule de hidroxid de potasiu, de sulfat de sodiu sau de clorură de amoniu și se foloseau în formule de felul:



aceleași liniițe de valență ca în formulele compușilor organici și în ale moleculelor gazelor ( $\text{H}-\text{H}$ ,  $\text{Cl}-\text{Cl}$ ). Cu timpul însă, s-au înregistrat multe observații arătând că legăturile ce unesc atomii între ei, *legăturile chimice*, nu sunt de aceeași natură în toți compușii chimici.

Printre primele descoperiri în această direcție trebuie menționată dovada experimentală a existenței ionilor în soluție (Arrhenius, 1887). După cum se știe, acizii, bazele și sărurile nu sunt conținute, în soluții apoase, sub formă de molecule, corespunzând unor formule de felul celor de mai sus, ci sub formă de ioni pozitivi și negativi. Existența ionilor rezultă din conductibilitatea electrică și din “anomaliile” osmotice ale soluțiilor. Aceste fenomene dovedesc că, în soluție, ionii pozitivi și negativi sunt particule complet independente unele de altele, mișcându-se liber în virtutea energiei lor cinetice și a atracțiilor și respingerilor electrostatice determinate de sarcinile lor electrice.

S-a crezut, la început, că ionii nu există decât în soluție, ei formându-se din moleculele substanței, printr-o “disociație electrolitică”, în momentul dizolvării acesteia în apă. S-a stabilit însă, încetul cu încetul, că fenomenul “disociației electrolitice” nu se produce în realitate. Într-adevăr, unele substanțe, cum sunt acidul clorhidric sau amoniacul, sunt compuse, în stare gazoasă și uscată, din molecule neionizate,  $\text{HCl}$  sau  $\text{NH}_3$ , în timp ce soluțiile lor conțin ioni; ionizarea, în momentul dizolvării, nu este însă o disociere, ci se datorește unei reacții cu apa:



Majoritatea celorlalte substanțe care sunt ionizate în soluție apoasă, cum sunt hidroxizii

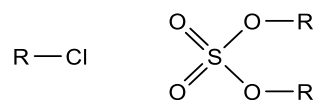
metalelor și sărurile, sunt compuse din ioni, atât în stare solidă cristalizată, în stare lichidă (topită) cât și în stare gazoasă. În cristal, ionii pierd mobilitatea pe care o au în soluție sau în stare topită și adoptă pozițiile de echilibru fixe ale rețelei, determinate de câmpul electrostatic al celorlalți ioni din jurul lor. Cercetarea acestor cristale ionice, cu ajutorul razelor X, dovedește că rețelele lor sunt construite din ioni și nu din molecule (P. Debye, 1918). De asemenea, cu ajutorul spectrelor s-a stabilit că substanțe ca NaCl, în stare gazoasă, nu sunt compuse din molecule, ci din ioni asociați câte doi sub formă de perechi de ioni  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ , uniți prin atracție electrostatică. Termeni ca “molecule de hidroxid de potasiu”, de “sulfat de sodiu”, de “clorură de amoniu” sunt lipsiți de înțeles; formulele corecte ale acestor combinații sunt  $\text{K}^+\text{OH}^-$ ,  $2\text{Na}^+[\text{SO}_4]^{2-}$  și  $[\text{NH}_4]^+\text{Cl}^-$ .

Dimpotrivă, majoritatea compușilor organici și unii compuși anorganici, cum sunt elementele gazoase,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , halogenurile și oxizii nemetalelor etc., sunt constituiți din molecule în care atomii sunt uniți prin legături rigide și, după cum se va arăta mai târziu, dirijate în spațiu. În molecule, atomii ocupă poziții fixe unii față de alții, poziții de la care ei nu se pot depărta decât puțin (sub influența unor forțe exterioare) fără ca molecula să se descompună sau să se modifice, adică să sufere o transformare chimică.

Forțele de atracție dintre ioni, în compușii ionici, și legăturile dintre atomi, în interiorul moleculelor, sunt de natură diferită. Ionii posedă una sau mai multe sarcini electrice elementare întregi, pozitive sau negative. Acestea determină puternice atracții electrostatice (în orice compus ionic, numărul total al sarcinilor pozitive fiind egal cu acela al sarcinilor negative). Acest fel de interacțiune se numește *electrovalență* (sau, în mod mai puțin potrivit, *legătură ionică* sau legătură heteropolară). Legăturile chimice propriu-zise dintre atomi, în interiorul moleculelor, se numesc *legături covalente* (sau legături homopolare). (Despre natura lor fizică v. p. 47 și p. 64.) Legăturile interne din ionii complecși, cum sunt  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sau  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , sunt legături covalente de natură identică acelor din moleculele neutre.

Majoritatea legăturilor care apar în compușii chimici se clasifică fie printre legăturile ionice, fie printre legăturile covalente. Un al treilea tip de legătură, *legătura metalică*, este fără însemnătate pentru chimia organică.

Legăturile covalente, respectiv electrovalențele, imprimă substanțelor în care sunt conținute proprietăți fizice și chimice deosebite și caracteristice, un fapt de mare importanță practică. Astfel, după cum se știe, ionii în soluție reacționează cu reactivi specifici, independent de prezența altor ioni; de ex. ionii  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  reacționează cu ionii  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  etc., dând săruri insolubile. Aceiași atomi sau grupe de atomi, când sunt legați covalent, de ex.:



nu dau reacțiile de precipitare ale ionilor, dar dau în schimb alte reacții caracteristice. Aceste reacții depind în mare măsură de natura radicalului organic R. Așa se explică marea deosebire



dintre reacțiile substanțelor organice și anorganice.

În afară de legăturile chimice propriu-zise joacă un rol important, în determinarea proprietăților substanțelor, unele forțe de atracție mai slabe. Aceste forțe unesc între ele moleculele neionice în cristale și în starea lichidă. De asemenea, ele se manifestă în gazele puternic comprimate, ce ascultă de ecuația de stare a lui van der Waals și se numesc de aceea *forțe van der Waals*. Ele nu se manifestă în gaze la presiuni joase și temperaturi ridicate, ceea ce se explică prin faptul că raza lor de acțiune, în jurul moleculelor, este foarte redusă. Forțele van der Waals sunt, în general, mult mai slabe decât covalențele și electrovalențele. Aceasta reiese, între altele, din marile diferențe ce se observă între punctele de topire și de fierbere ale substanțelor neionice cu rețele cristaline moleculare și substanțele cu rețele ionice, cum sunt de ex. următoarele:

Clorura de metil,  $\text{CH}_3\text{Cl}$

p.t.  $-91^\circ$ ; p.f.  $-24^\circ$

Clorura de sodiu,  $\text{NaCl}$

p.t.  $801^\circ$ ; p.f.  $1440^\circ$

Atracția reciprocă prin forțe van der Waals este o proprietate generală a tuturor moleculelor, chiar și a atomilor gazelor inerte (care, după cum se știe, se lichefiază și cristalizează la temperaturi joase). De asemenea se observă atracții van der Waals între porțiunile nepolare ale ionilor organici, în special ale ionilor de dimensiuni mai mari (v. "Săpunuri"). Se cunosc și alte tipuri de interacțiuni între molecule, dar de răspândire mai puțin generală, de ex. *legăturile de hidrogen*, ce apar între moleculele compușilor posedând grupe HO, cum sunt alcoolii, fenolii, acizii carboxilici etc., și *legăturile ioni-dipoli*, din hidrații, alcoolații și eterații cristalini (p. 114).

### 3. STEREOCHIMIA (Partea I)

Teoria structurii stabilește metodele pentru a cunoaște modul de legare al atomilor între ei în molecule; ea nu indică mijloace pentru a determina așezarea relativă a atomilor în spațiul tridimensional (deși, încă de la început, această teorie nu excludea o orânduire spațială a atomilor). Necesitatea de a ține seamă de structura spațială a moleculelor, de *configurația* lor, a apărut în momentul când s-a recunoscut că unele forme de izomerie nu pot fi prevăzute pe baza teoriei clasice a structurii. Sunt două feluri de *izomerie spațială* sau *stereoizomerie* (de la *stereos* = spațiu sau solid): *enantiomeria* (sau *izomeria optică*) și *diastereoizomeria*. Noul capitol al teoriei structurii, *stereochemia*, s-a născut din necesitatea de a explica aceste forme de izomerie, dar a găsit curând aplicații în alte domenii ale chimiei organice, în special în chimia compușilor ciclici, în cercetarea mecanismelor de reacție și în diferite ramuri ale biochimiei.

**Modelul tetraedric al atomului de carbon.** Simultan și independent, van't Hoff și le Bel (1874) au arătat că anumite fenomene (de ex. izomeria optică; v. mai departe) nu pot fi explicate decât dacă se admite că valențele atomului de carbon sunt orientate în spațiu. După van't Hoff, cele patru valențe ale carbonului sunt identice și îndreptate înspre cele patru colțuri ale unui tetraedru regulat, al cărui centru este ocupat de atomul de carbon. Această structură reprezintă cea mai uniformă distribuție în spațiu posibilă a valențelor unui atom tetravalent. Calculul geometric arată că unghiul dintre două valențe ale atomului tetraedric este de  $109^{\circ}28'$ .

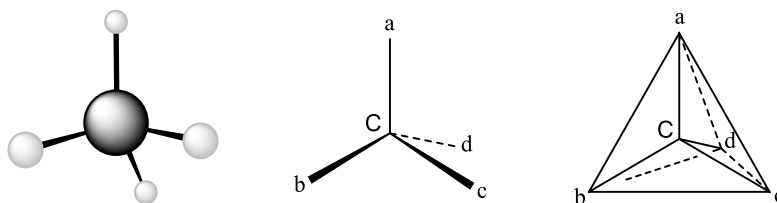
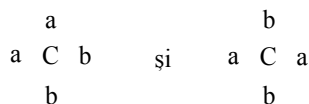


Fig.1. Modelul tetraedric al atomului de carbon.

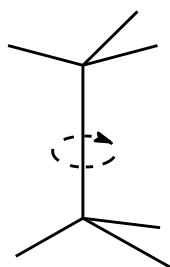
S-ar putea imagina alte două modele ale atomului de carbon: unul cu cele patru valențe situate într-un plan, altul cu forma unei piramide cu baza pătrată, al cărei vârf ar fi ocupat de atomul de carbon. Dacă aceste modele ar corespunde realității, combinațiile cu formula  $\text{Ca}_2\text{b}_2$  ar trebui să existe în forma a doi izomeri:



Asemenea izomeri nu au fost observați niciodată. În schimb, toți izomerii prevăzuți pe baza modelului tetraedric au fost găsiți în realitate.

**Principiul rotației libere. Conformația moleculelor organice.** Potrivit teoriei stereochemice clasice, doi atomi legați între ei printr-o legătură simplă se rotesc liber, împreună cu toți substituenții lor, în jurul legăturii comune, în modul arătat în formula alăturată. Dacă nu ar avea loc o asemenea *rotație liberă*, ar trebui ca numărul izomerilor sterici să fie mult mai mare decât este în realitate.

Totuși, după cum s-a dovedit mai târziu, în timpul rotației în jurul unei legături molecula adoptă unele stări mai sărace în energie, deci mai stabile, care sunt preferate altora bogate în energie. Rotația grupelor de atomi, în jurul legăturilor simple, nu este deci niciodată perfect liberă; se vorbește de *rotație restrânsă*. Molecula poate adopta permanent sau temporar diferite *conformații*, unele mai stabile, altele mai puțin stabile. Pot exista o serie de *conformer*i, de obicei neizolabili, dar nu fără influență asupra proprietăților fizice și chimice ale substanțelor.

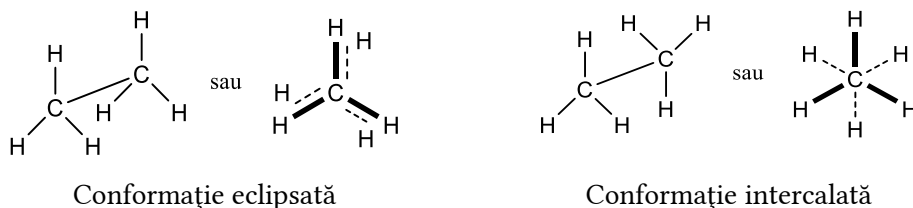


Pentru prima oară s-a admis o restricție a rotației în jurul unei legături simple, în cazul etanului,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ , pentru a explica neconcordanța dintre valorile calculate teoretic pentru entropia acestei substanțe și cele determinate experimental (K. S. Pitzer, 1936). Entropia unei substanțe este

o funcție a căldurii specifice și ea poate fi determinată din variația acestei proprietăți de la temperatura obișnuită până la o temperatură cât mai apropiată de zero absolut. Pe de altă parte, entropia poate fi calculată prin metodele mecanicii statistice, pornind de la anumite premise despre geometria moleculei și mișcările vibratorii ale atomilor în moleculă. Discordanța dintre valoarea calculată și cea măsurată se explică numai dacă se admite că rotația internă în jurul legăturii C-C întâmpină o rezistență. Rotația internă consumă deci energie, anume trebuie trecută, în cazul etanului, de trei ori în cursul unei rotații complete, o barieră de energie de 2,75 kcal/mol.

Mărimea barierei de energie de rotație în jurul unei legături simple depinde de natura și de volumul substituenților. Astfel la  $F_3C-CF_3$  bariera de energie este de 3,9 kcal/mol, în timp ce la  $Cl_3C-CCl_3$  ea atinge 10 kcal/mol. În schimb bariera de energie în  $Cl_3C-SiCl_3$  este de numai 4,5 kcal/mol și scade la zero la  $Cl_3Si-SiCl_3$ . Din cauza razei mult mai mari a atomilor de siliciu față de a atomilor de carbon, în moleculele conținând siliciu atomii de clor se influențează mai puțin sau deloc.

Firește constatarea aceasta, bazată pe considerații termodinamice, nu dă nici o indicație despre conformațiile moleculare responsabile pentru efectul observat. În cursul unei rotații complete, o moleculă de felul etanului poate adopta o infinitate de conformații. Dintre acestea, următoarele două se disting prin pozițiile extreme, *eclipsate* respectiv *intercalate*, ale atomilor de hidrogen.



Nu se știa la început dacă restricția rotației libere este datorită unei atracții sau unei respingeri între atomii de hidrogen, cu alte cuvinte dacă conformerul stabil este cel eclipsat sau cel intercalat. Ultima alternativă s-a dovedit cea adevărată. La etan, de ex., rezultă din studiul spectrului vibratoriu (v. p. 21) că moleculele au, în marea lor majoritate, un centru de simetrie și prin urmare se află în conformația intercalată. Calculele efectuate au arătat însă că numai respingerea dintre atomii de hidrogen nu poate explica singură mărimea barierei de rotație. Se admite de aceea că în conformațiile eclipsate intervin și respingeri între electronii legăturilor C-H. Numai cca. 1% din numărul moleculelor posedă, la temperatura camerei, un exces de energie, față de energia medie a moleculelor gazului, suficient de mare pentru a traversa bariera de energie, adică a trece dintr-o poziție intercalată în cea vecină, printr-o rotație de  $120^\circ$ .

Fiecare moleculă suferă într-o secundă un număr mare (variind cu temperatura) de asemenea

rotații. În cursul unei rotații complete de  $360^\circ$ , molecula etanului adoptă de trei ori o conformație stabilă, intercalată, și de trei ori o conformație nestabilă eclipsată. Variația energiei moleculii în funcție de unghiul de rotație  $\varphi$ , poate fi reprezentată printr-o curbă ca aceea din figura 2.

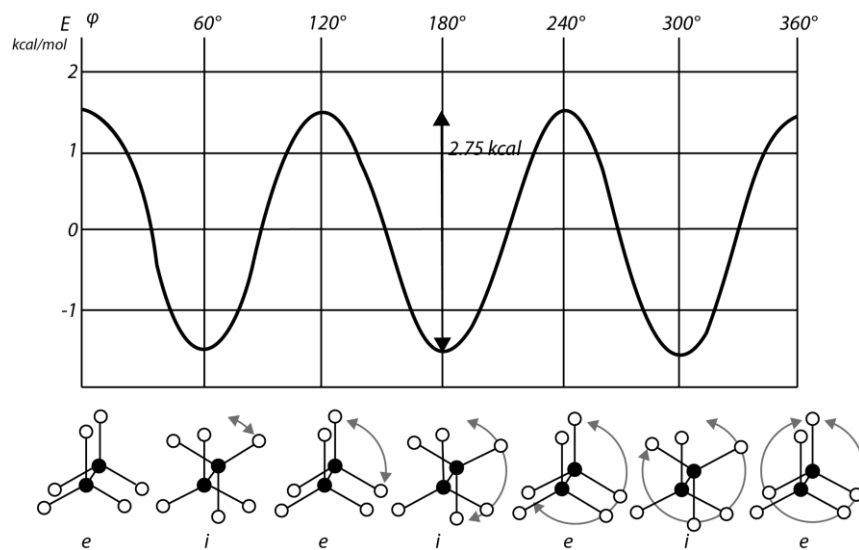


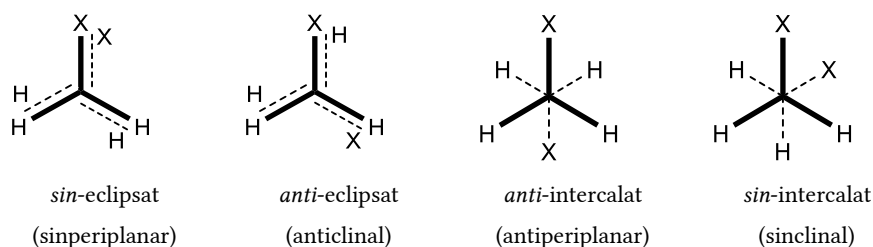
Fig. 2. Variația energiei potențiale în funcție de unghiul de rotație la molecula etanului  
(*e* - conformație eclipsată; *i* - conformație intercalată)

Concepția de mai sus despre restrângerea rotației interne în jurul legăturilor simple din molecule, dedusă inițial din considerații termodinamice, a fost confirmată prin cele mai variate metode fizice, ca: difracția electronilor în substanțe în stare gazoasă, interferența razelor X în substanțe în stare solidă, măsurarea momentelor electrice și interpretarea spectrelor în infraroșu, Raman, de microunde și de rezonanță magnetică nucleară. S-a ajuns astfel la o cunoaștere avansată a conformației moleculelor, creându-se un capitol nou al stereochemiei, *analiza conformațională*.

Putem defini în acest moment mai exact noțiunile de *configurație* și *conformație*, amintite mai înainte. Prin configurația unei molecule se înțelege aranjarea atomilor în spațiu, fără a ține seama de formele care diferă doar prin rotația unor grupe de atomi în jurul uneia sau mai multor legături simple. Conformațiile unei molecule care posedă o anumită configurație sunt aranjări diferite ale atomilor în spațiu, care diferă între ele doar prin rotația în jurul unor legături simple.

Pentru a schimba configurația unei molecule (transformând-o de ex. dintr-un izomer *cis* într-unul *trans*) trebuie să se schimbe locul unor substituenți din moleculă, prin desfacerea și refacerea unor legături; un conformer se transformă în altul prin răsucirea unei (sau mai multor) legături. Diferiții conformeri ai unei molecule au aceeași configurație.

Moleculele cu formula generală  $\text{XH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{X}$ , fiind mult răspândite, prezintă un interes deosebit. Sunt posibile, la asemenea molecule, două conformații eclipsate și două intercalate:



Cele două conformații intercalate sunt firește cele mai stabile<sup>1</sup>. Între acestea există o diferență de energie, care în cazul *n*-butanului este de 0,8-0,9 kcal/mol (fig. 3). Din spectrele în infraroșu și Raman rezultă că, la temperatură joasă, marea majoritate a moleculelor adoptă conformația *anti*-intercalată; la temperatură mai înaltă crește proporția de molecule cu conformația *sin*-intercalată; la temperatură mai înaltă crește proporția de molecule cu conformația *sin*-intercalată.

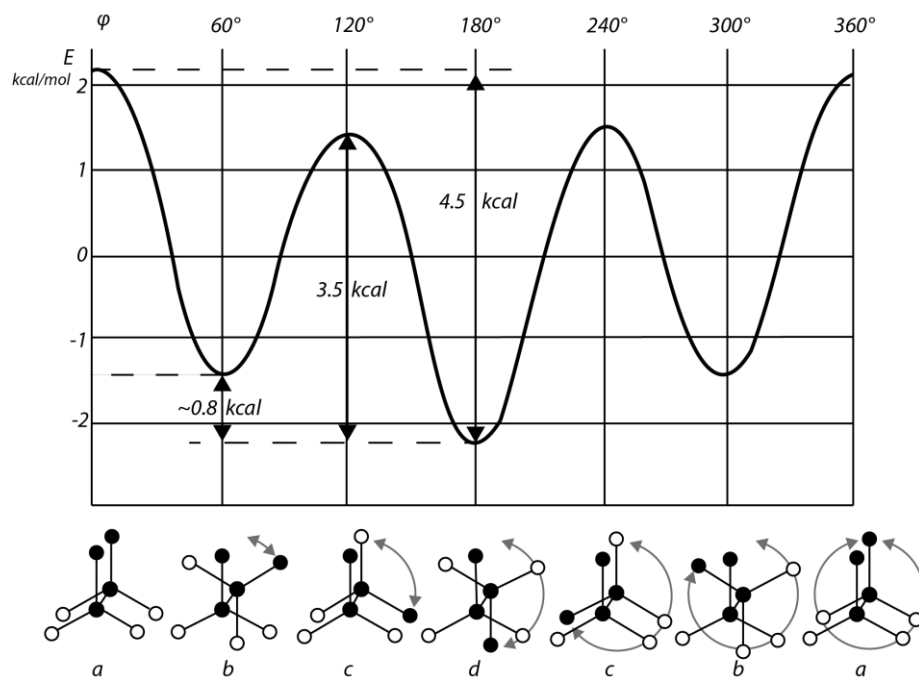


Fig. 3. Variația energiei potențiale în funcție de unghiul de rotație la molecula *n*-butanului

Cercurile negre reprezintă atomi de carbon, iar cele albe, de hidrogen  
 (*a* și *c* - conformații eclipsate; *b* - *sin*-intercalat; *d* - *anti*-intercalat).

În mod similar se comportă 1,2-diclorețanul și 1,2-dibrometanul. Spectrele în infraroșu și Raman, la temperatura camerei, dezvăluie prezența ambelor forme intercalate *anti* și *sin*, în echilibru. La temperatură mai joasă intensitatea benzilor formei *sin* descrește, aceste benzi dispărând complet la solidificarea substanței. De asemenea, momentul electric al substanței descrește odată cu temperatura, atingând valoarea zero la cristalizare. Aceasta dovedește că, în stare solidă, moleculele au exclusiv conformația *anti* (fapt confirmat la 1,2-diclorețan și prin spectrul

<sup>1</sup> De aceea de multe ori se utilizează termenii *anti* și *sin* pentru *anti*-intercalat și *sin*-intercalat.

de raze X).

Prin măsurarea descreșterii, cu temperatura, a intensității benzilor spectrale corespunzând formei *sin* s-a calculat diferența de energie între forma *anti* (mai stabilă), și forma *sin* (1,1 kcal/mol la 1,2-diclorețan și 1,7 kcal/mol la 1,2-dibrometan, ambele substanțe în stare gazoasă). Cu ajutorul difracției electronilor s-a stabilit că 1,2-diclorețanul gazos, la 22°, este compus din 73% conformer *anti* și 27% conformer *sin*, în continuă transformare reciprocă.

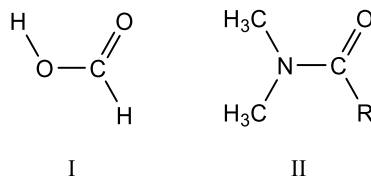
La propenă ( $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ ), bariera de energie de rotație în jurul legăturii simple C-C este mai joasă (1,98 kcal/mol) decât la etan. Au fost determinate și bariere de energie de rotație la alte legături decât C-C, de ex.  $\text{CH}_3\text{-OH}$  (1,07 kcal/mol),  $\text{CH}_3\text{-OCH}_3$  (2,72 kcal/mol),  $\text{CH}_3\text{-NH}_2$  (1,94 kcal/mol) etc.

Un caz particular este acela al rotației restrânse în jurul unei legături simple cuprinse între două duble legături conjugate, cum este legătura  $\text{C}_2\text{-C}_3$  din butadienă. Această legătură are, datorită conjugării, un caracter parțial de dublă legătură, ceea ce constrânge molecula să adopte următoarele *conformații plane* (care sunt conformații eclipsate, mai stabile în acest caz decât conformațiile intercalate ale moleculelor saturate descrise mai sus):



Prin urmare are loc în jurul acestei legături o rotație restrânsă. Forma *s-trans* este mai stabilă decât forma *s-cis* cu 2,3 kcal/mol. La temperatura camerei, majoritatea moleculelor butadienei se află deci în forma *s-trans*, dar proporția de formă *s-cis* crește cu temperatura. Bariera de energie pentru interconversia celor doi conformeri este de 4,9 kcal/mol peste nivelul de energie mediu al formei *s-trans* și, prin urmare, 2,6 kcal/mol peste nivelul formei *s-cis*.

Conformații plane, ca ale butadienei (dar datorite unor conjugări  $p\text{-}\pi$ ; v. p. 72), au și moleculele acizilor carboxilici și ale amidelor. La acidul formic (I), bariera de energie a rotației grupei O-H, în jurul legăturii C-O, atinge valoarea mare de 17 kcal/mol; la dimetilformamidă (II, R = H) și la dimetilacetamidă (II, R =  $\text{CH}_3$ ), barierele de energie sunt de 7, respectiv 12 kcal/mol.



<sup>1</sup> Nomenclatură adoptată în literatura internațională pentru acest tip de conformeri prin rotație restrânsă în jurul legăturilor simple (s, simplu sau single).

Efectele de conformație influențează uneori considerabil nu numai structura moleculelor (de ex. la proteine), dar și reactivitatea lor (de ex. la sistemele ciclice); vom întâlni mai multe exemple în vol. II.

În cele ce urmează se descriu tipurile cele mai importante de stereoizomerie și anume izomeria optică și diastereoizomeria *cis-trans*.

## IZOMERIE OPTICĂ (ENANTIOMERIE)

**Activitate optică.** Unele substanțe au proprietatea de a roti planul luminii polarizate, când sunt străbătute de aceasta (Biot, 1815). Asemenea substanțe se numesc *optic active*. Cele care rotesc planul luminii polarizate spre dreapta se numesc *dextrogire* (și se notează<sup>1</sup> cu +), cele care îl rotesc spre stânga, *levogire* (și se notează cu -).

Substanțele optic active se divid în două clase, după cum activitatea optică se datorește structurii cristalului sau structurii moleculei. Un exemplu binecunoscut din prima clasă este acela al cuarțului, care apare în natură într-o formă dextrogiră și una levogiră. Din aceeași clasă mai fac parte cinabru, cloratul de sodiu, sulfatul de zinc, sulfatul de hidrazină, acidul iodic și câteva altele. Prin topire sau dizolvare, activitatea optică a acestor substanțe cristaline dispare. Astfel, cuarțul topit, amorf (sticla de cuarț) este fără acțiune asupra luminii polarizate.

Din cea de-a doua clasă fac parte mai ales substanțe organice, cum sunt acidul tartric, acidul lactic, zahărul, unele componente din uleiul de terebentină și multe altele. Acestea rotesc planul luminii polarizate în orice stare fizică, solidă, lichidă sau gazoasă, precum și în soluție. Activitatea optică este deci o proprietate a moleculelor acestor substanțe. Numai substanțele din această clasă prezintă interes pentru chimia organică.

*Acidul tartric* natural,  $C_4H_6O_6$ , care se depune din vinul nou sub forma sării acide de potasiu greu solubile, este dextrogir. În lichidele-mume, rămase de la recristalizarea acidului tartric, s-a găsit, în mici cantități, un izomer al său, *acidul racemic* (Berzelius, 1831), care este optic inactiv. Acesta este primul caz cunoscut de stereoizomerie. Mai târziu, Louis Pasteur (1848-1854) a dovedit că acidul racemic este un amestec de două substanțe și a descoperit metodele prin care acestea pot fi separate. Una din substanțe este acidul tartric dextrogir natural, cealaltă este un izomer, *acidul tartric levogir*. Doi asemenea izomeri optic activi se numesc *enantiomeri* sau *antipozi optici*.

Cei doi acizi tartrici enantiomeri sunt conținuți în acidul racemic în proporții egale (numărul de molecule de fiecare fel este egal). De aceea, acțiunea celor doi enantiomeri asupra luminii polarizate *se compensează*; acidul racemic este optic inactiv.

Denumirea de „racemic” a fost extinsă la toate amestecurile de acest fel. Racemicii pot fi

<sup>1</sup> Notățiile mai vechi, *d* și *l*, sunt astăzi părăsite. Despre notațiile D și L, cu semnificație diferită, v. vol. II, cap. „Stereochimie II”.

separați sau *scindați* în enantiomeri prin metode ce vor fi descrise mai târziu (vol II). Prin sinteză în laborator, pornindu-se de la materii prime optic inactive, se obțin numai substanțe inactive. Celula vie, dimpotrivă, produce de obicei numai unul dintre enantiomeri.

**Proprietățile izomerilor optici.** Enantiomerii au aceleași puncte de topire, de fierbere, aceleași densități, indici de refracție și, în general, aceleași proprietăți fizice (v. tabela, p. 33). Ei se deosebesc numai prin activitatea optică, și anume, în condiții identice, ei rotesc planul luminii polarizate cu același număr de grade, unul spre dreapta, altul spre stânga. Cristalele enantiomerilor pot avea (dar nu au întotdeauna) fețe hemiedrice; asemenea fețe au fost observate la cristalele tartratului mixt de sodiu și amoniu. Racemicii au, în general, proprietăți fizice sensibil diferite de ale enantiomerilor respectivi (vol. II).

Enantiomerii sunt compuși din aceiași atomi sau grupe de atomi, legate în același mod unele cu altele; cu alte cuvinte, au aceeași structură. Reacțiile lor chimice, cu reactivi optic inactivi, sunt deci aceleași. Cu reactivi chimici optic activi, enantiomerii (+) și (-) pot reacționa cu viteze deosebite. Comportarea enantiomerilor față de organismele vii este uneori mult deosebită.

**Polarimetrie.** Activitatea optică se măsoară cu aparate numite polarimetre, compuse din doi nicoli, între care se așează un tub de sticlă cu substanța sau soluția care se cercetează. Primul nicol este fix și polarizează lumina, cel de-al doilea, mobil, fixat pe un cadran gradat, servește la determinarea unghiului de rotație.

Puterea rotatorie a unei substanțe este funcție de temperatură și de lungimea de undă a luminii, de aceea se lucrează cu lumină monocromatică, la temperatură constantă. Deoarece unghiul de rotație,  $\alpha$ , citit la polarimetru, depinde de lungimea stratului de substanță străbătut de lumină, iar, în cazul soluțiilor, și de concentrație, se definește o mărime numită *rotație specifică*,  $[\alpha]$ , independentă de acești parametri. Aceasta este o caracteristică a substanței cercetate. Pentru linia galbenă, D, a sodiului la 20°, rotația specifică este:

Pentru substanța pură:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

Pentru soluție:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot g}$$

în care  $l$  este lungimea tubului (în dm),  $d$ , densitatea (în g/cm<sup>3</sup>), iar  $g$ , concentrația (în g/100 cm<sup>3</sup> soluție).

Rotația specifică este deci unghiul cu care deviază planul luminii polarizate, 1 g de substanță în 1 cm<sup>3</sup> de lichid, pentru o lungime de 1 dm a păturii străbătute.

În cele mai multe cazuri, rotația specifică variază, pentru o substanță dată, cu natura dizolvantului; în același dizolvant, ea depinde în unele cazuri de concentrație, din cauza unor fenomene de asociație, solvatare și ionizare.

**Condiții structurale care determină apariția activității optice.** Teoria stereochemică nu este o teorie fizică a fenomenului rotației optice. Ea stabilește numai condițiile structurale pe care trebuie să le îndeplinească o substanță pentru a fi optic activă.



Examinarea unui număr mare de substanțe a condus inițial la concluzia că sunt optic active numai acelea ale căror molecule au o structură asimetrică (Pasteur, 1861). Mai târziu s-a constatat că nu asimetria (adică lipsa oricărui element de simetrie) este condiția apariției activității optice, căci unele substanțe sunt optic active deși moleculele lor au proprietăți de simetrie (Jaeger, 1915; Wheland, 1945). Condiția necesară și suficientă pentru apariția activității optice este ca moleculele substanței să nu fie *superpozabile*, prin mișcări de translație sau rotație, cu imaginea lor în oglindă (sau, mai exact, cu un obiect corespunzând acestei imagini). Această proprietate a fost numită *chiralitate*<sup>1</sup> (de la *cheir* = mână, în grecește; întrucât mâna dreaptă și mâna stângă se comportă ca imaginea în oglindă față de obiect și nu sunt superpozabile). Termenul a fost propus de către Kelvin, la sfârșitul secolului trecut, pentru figurile geometrice și introdus în chimie de Cahn, Ingold și Prelog în 1964.

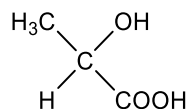
Moleculele care posedă această proprietate au fost numite *chirale*, iar moleculele care coincid cu imaginea lor în oglindă, *achirale*. Toți compușii optic activi au molecule chirale. Izomerii ai căror molecule sunt chirale și se comportă una față de alta ca imaginea în oglindă față de obiect (de ex. acidul tartric dextrogir și izomerul său, acidul tartric levogir) se numesc *enantiomeri*.

Un alt criteriu pentru stabilirea chiralității se bazează pe examinarea elementelor de simetrie. Se numește *plan de simetrie* un plan care divide obiectul în două jumătăți, fiecare dintre ele fiind imaginea de oglindire a celeilalte. Un obiect posedă un *centru de simetrie* atunci când există în interiorul său un punct, astfel situat încât orice dreaptă trecând prin acest punct întâlnește, în ambele direcții, la distanțe egale, aceleași forme structurale. Toate moleculele cu centru sau plan de simetrie sunt achirale; din această cauză ele nu îndeplinesc condiția nesuperpozabilității cu imaginea de oglindire și nu sunt optic active. Moleculele plane sau cele liniare fac parte din această categorie. Nici un compus cu molecule de acest fel nu prezintă izomerie optică. (După cum s-a arătat însă mai sus, molecule care posedă anumite alte proprietăți de simetrie pot fi chirale.)

Enantiomerii diferă între ei numai prin aranjarea atomilor în spațiu; ei sunt deci izomeri sterici. Toți izomerii sterici care nu se găsesc între ei în relația obiect-imagine de oglindire (deci care nu sunt enantiomeri) se numesc *diastereoizomeri*.

**Atomul de carbon asimetric.** Un atom de carbon legat de patru radicali diferiți se numește un atom de *carbon asimetric*. O moleculă conținând un atom de carbon asimetric este chirală; pot deci exista un izomer dextrogir, unul levogir și un amestec racemic.

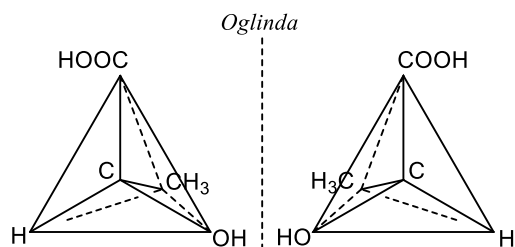
Ca exemplu al unui compus cu un atom de carbon asimetric menționăm acidul lactic (hidroxipropionic) :



<sup>1</sup> Termenul a fost propus de către Kelvin, la sfârșitul secolului 19, pentru figurile geometrice și introdus în chimie de Cahn, Ingold și Prelog în 1964.

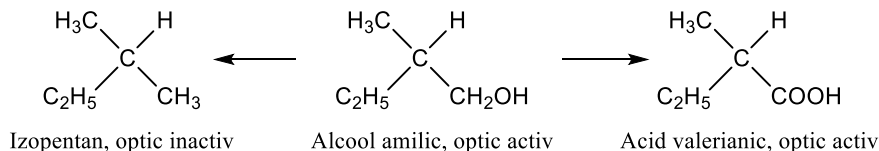
Acidul lactic racemic se găsește în laptele acru (Scheele, 1780) și provine dintr-o fermentație a unui zahăr sub acțiunea unor microorganisme. Izomerul dextrogir a fost izolat din mușchii animalelor superioare (Berzelius, 1808). Identitatea structurală a acestor două substanțe, a fost dovedită de Wislicenus (1873). Mai târziu (1890) s-a descoperit și acidul lactic levogir, produs tot prin fermentație, dar de către alte microorganisme (vol. II).

Cei doi izomeri ai acidului lactic pot fi reprezentați prin următoarele două formule tetraedrice sau formule de configurație:



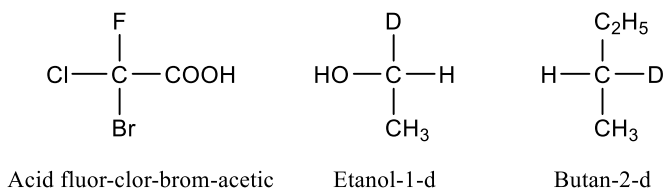
Aceste formule sunt nesuperpozabile. Fiecare din ele este imaginea de oglindire a celeilalte. Molecula acidului lactic este deci chirală, iar cei doi stereoisomeri reprezentați mai sus sunt enantiomeri.

Dacă, în molecula unui compus optic activ, se face o modificare fără ca prin aceasta doi dintre substituenți să devină identici, activitatea optică nu dispare, ci își schimbă numai valoarea și uneori și sensul. Astfel, prin oxidarea alcoolului amilic optic activ se obține un acid valerianic tot optic activ:



Activitatea optică se pierde însă atunci când se suprimă chiralitatea moleculei. Dacă de ex. în alcoolul de mai sus se transformă grupa  $\text{CH}_2\text{OH}$  în  $\text{CH}_3$ , se obține izopentan optic inactiv.

Dispariția activității optice, când două grupe legate de atomul de carbon central devin identice, a ridicat problema: cât de deosebiți trebuie să fie substituenții atomului asimetric pentru ca să apară activitatea optică? S-a arătat, mai demult, că atomii de halogen, de ex. în acidul fluor-clor-brom-acetic, sunt suficient de deosebiți spre a determina activitate optică:



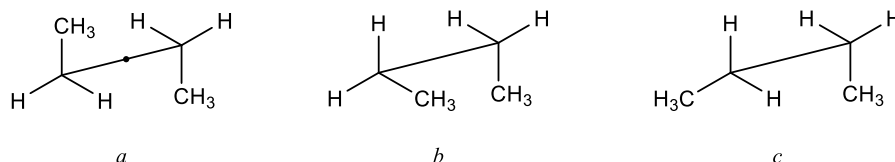
Chiar deuteriul este destul de deosebit de hidrogen pentru a determina activitatea optică, de ex. în etanol-1-d și în butan-2-d. Puterea rotatorie a acestor substanțe este însă mică.

Marea majoritate a substanțelor optic active cunoscute conțin atomi de carbon asimetrici. Pentru substanțele din clasa aceasta, prezența atomilor asimetrici este o condiție necesară, dar nu

suficientă, pentru apariția activității optice. După cum se va arăta mai departe, pot exista compuși optic inactivi care totuși conțin (doi sau mai mulți) atomi de carbon asimetrici. (Moleculele cu un singur carbon asimetric apar însă întotdeauna în forma a doi izomeri, + și -). Pentru a prevedea apariția activității optice trebuie deci să se țină seama de faptul că aceasta este determinată de proprietățile moleculei în întregul ei; atomii asimetrici joacă un rol în măsura în care ei determină apariția chiralității moleculei. Există substanțe cu molecule chirale, deci optic active, fără atomi de carbon asimetrici (v. p. 35).

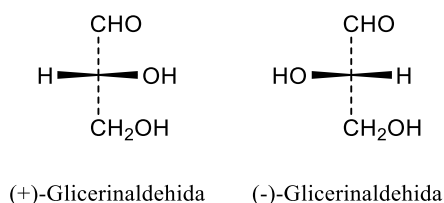
Dispariția activității optice a unei substanțe nu este întotdeauna legată de dispariția chiralității moleculei. Ea poate fi provocată și de transformarea reversibilă a unuia din enantiomeri în celălalt, până ce se ajunge la un amestec echimolecular al ambilor enantiomeri (un racemic). Transformarea aceasta numită *racemizare* poate avea loc spontan (adică sub acțiunea mișcărilor termice ale moleculelor, v. exemple mai departe la derivații optic activi ai bifenilului), fie sub acțiunea unor catalizatori acizi sau bazi (v. vol. II, „Stereochimie II”).

Trecerea rapidă a unui conformer în altul este responsabilă de lipsa activității optice la substanțe simple fără carbon asimetric, cum ar fi *n*-butanul. Într-adevăr, din reprezentările redată mai jos se observă că, dintre cele trei conformații intercalate (*a*, *b*, *c*), care corespund formelor celor mai stabile ale acestei molecule (v. p.14), una singură (*a*) este achirală întrucât posedă centru de simetrie.



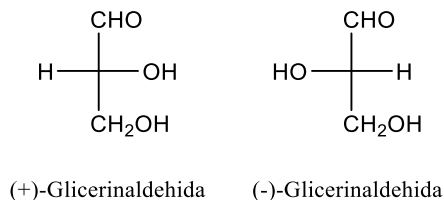
Celelalte două (*b* și *c*) sunt însă chirale. (O multitudine de alte conformații, care diferă de formele exact eclipsate și exact intercalate ale *n*-butanului, sunt de asemenea chirale.) Din figură se observă ușor că formele *b* și *c* se comportă una față de alta ca obiectul și imaginea în oglindă. Fiind chirale, ele sunt enantiomere. Deoarece, datorită barierei mici de rotație, conformerii se transformă repede unul în altul (v. p. 19), în orice moment tot atâtea molecule se găsesc în conformația *b* câte molecule sunt în conformația *c*. În consecință activitatea optică se compensează (ca la un racemic) și compusul este optic inactiv. Lipsa activității optice la substanțe de acest fel se datorește deci prezenței de cantități egale din formele enantiomere, prin transformarea rapidă a unui conformer în altul.

**Formule stereochemice.** *Formulele de configurație*, ce reproduc fidel modelul tetraedric al atomului de carbon asimetric (de ex. formulele de mai sus ale celor doi izomeri optici ai acidului lactic), sunt incomode din punct de vedere grafic. În același scop se utilizează *formulele perspective*, mai simple, cum sunt următoarele formule reprezentând cei doi enantiomeri ai glicerinaldehidei:



În aceste formule, liniile punctate reprezintă legături covalente dirijate în spatele, iar liniile negre îngroșate (pene) legături dirijate deasupra planului hârtiei. (În alte formule de acest tip se notează prin linii pline, subțiri, legături situate în planul hârtiei.)

Încă și mai simple, și de aceea mult utilizate, sunt *formulele de proiecție*, introduse de Emil Fischer. În aceste formule, toți substituenții se rabat într-un plan în care se află și atomul asimetric:



În această reprezentare convențională se presupune întotdeauna că cele două legături figurate vertical sunt dirijate în spate, iar legăturile orizontale sunt orientate spre privitor. (De ex. în cazul glicerinalhidei grupele H și OH trebuie imaginate proeminente față de planul hârtiei, iar grupele CHO și CH<sub>2</sub>OH situate în dosul acestui plan.)

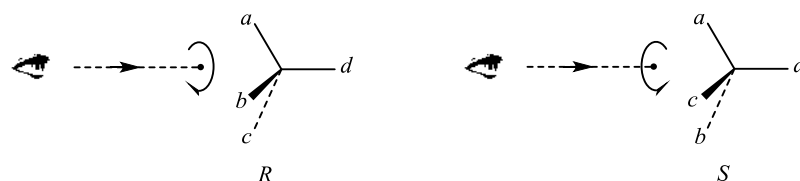
Datorită acestor convenții, manipularea formulelor de proiecție de tip Fischer (necesară de ex. ori de câte ori vrem să vedem dacă două molecule reprezentate prin astfel de formule sunt superpozabile sau nu) trebuie făcută cu multă grijă. Formulele de proiecție nu pot fi rotite în plan cu 90° sau 270°, pentru că, în acest fel, se obține formula enantiomerului. De asemenea nu este permisă scoaterea din plan sau schimbarea locului a doi substituenți între ei. În schimb, rotirea în plan cu 180° (evident și cu 360°) sau permutarea circulară a trei substituenți între ei nu schimbă configurația moleculei.

Cu mult înainte de a fi fost dovedită exact, configurația de mai sus a (+)-glicerinalhidei a fost atribuită, în mod convențional, izomerului dextrogir al acestui compus. Acesta a servit apoi drept standard pentru configurațiile tuturor compușilor optic activi. Prin metode care vor fi expuse în alt loc, au fost determinate configurațiile unui mare număr de compuși optic activi, în raport cu configurația standard a (+)-glicerinalhidei (v. vol. II, „Stereochimia II”).

Multă vreme nu a existat nici o metodă pentru a determina *configurația absolută* sau reală a atomilor asimetrici dintr-o moleculă optic activă. Imaginile de interferență obținute la trecerea razelor X prin izomerii (+) și (-) ai unei substanțe sunt identice. Dacă însă se provoacă o întârziere de fază în difracția unuia dintre atomi, prin excitarea acestui atom cu raze X de lungime de undă adecvată, intensitățile difracțiilor observate la cei doi enantiomeri nu mai sunt identice și devine astfel posibilă diferențierea lor. În cazul de față s-a lucrat cu (+)-tartratul mixt de sodiu și rubidiu, folosindu-se linia K<sub>α</sub> a zirconului, care excită atomul de rubidiu (J. M. Bijvoet, 1954). S-a găsit astfel că acidul tartric dextrogir are în realitate o configurație identică celei convenționale, folosită de multă vreme în stereochimie, reprezentată prin formulele ce urmează mai departe. Această configurație corespunde cu configurația (+)-glicerinalhidei, așa că toate configurațiile relative admise prin convenție de E. Fischer corespund din întâmplare cu configurațiile reale ale moleculelor. (Despre aceste importante relații stereochimice, v. vol. II, „Stereochimia II“.)

*Convenția de notare a configurației atomului de carbon asimetric.* Datorită faptului că nu există o relație simplă între configurație și sensul rotației planului luminii polarizate, a devenit necesară

introducerea unui mod univoc de notare a configurației moleculelor chirale (R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, 1956; v. și vol. II, „Stereochimie II”). Potrivit acestei convenții, se stabilește întâi o *ordine de prioritate* a substituenților cu ajutorul unor reguli care vor fi expuse mai jos. Să admitem că cei patru substituenți,  $a, b, c, d$ , de la atomul de carbon asimetric corespund ordinei de prioritate descrescândă  $a > b > c > d$ . (Aici și în cele ce urmează, semnul  $>$  se va citi: „are prioritate față de”). Se privește molecula din partea opusă grupei cu prioritatea cea mai scăzută (în cazul ales aici,  $d$ ; v. reprezentarea de mai jos). Dacă, pornind din  $a$  (substituentul cu prioritatea cea mai avansată) către  $b$  și apoi către  $c$  obținem sensul de rotație al acelor ceasornicului, configurația atomului asimetric se notează cu  $R$  (de la *rectus* = dreapta, în limba latină); în caz contrar, notația folosită este  $S$  (*sinister* = stânga):

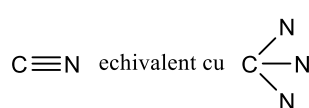
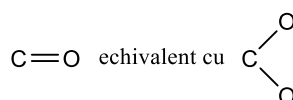
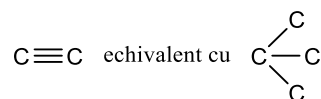
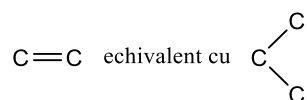


Principalele reguli pentru stabilirea priorității substituenților sunt următoarele:

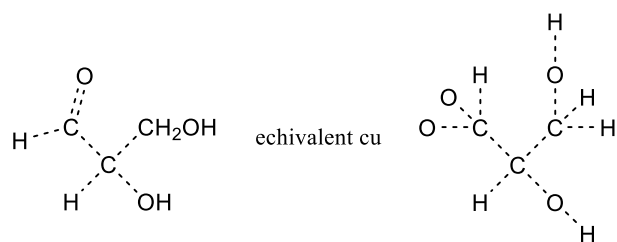
1. Se iau în considerație numai atomii legați direct de atomul asimetric. Prioritatea substituenților scade în ordinea numerelor atomice ale acestor atomi. De exemplu în  $\text{H}_2\text{C}-\text{CHClBr}$ , numerele atomice ale celor patru atomi legați direct de atomul de carbon asimetric (tipărit gras) scad în ordinea  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{C} > \text{H}$ . Ordinea de prioritate a substituenților este deci  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{H}$ .

2. Dacă ordinea de prioritate a doi sau mai mulți substituenți nu poate fi stabilită cu ajutorul primei reguli, ținând seama de atomii direct legați de atomul asimetric, se trece la examinarea atomilor direct legați de aceștia. Fiecare dintre substituenți poate conține în acest strat unul sau mai mulți atomi. Vom considera cazul, mai frecvent întâlnit, în care substituenții conțin în stratul al doilea câte trei atomi. Ordinea de prioritate a doi substituenți ce conțin în acest strat atomii  $A, B, C$ , respectiv  $A', B', C'$  (ordinea numerelor atomice fiind:  $A > B > C$ ;  $A' > B' > C'$ ) se stabilește astfel. Dacă  $A > A'$ , are prioritate substituentul care conține în acest strat atomul  $A$ . Dacă  $A = A'$ , dar  $B > B'$ , prioritatea este hotărâtă de atomul  $B$ ; în cazul  $A = A'$ ,  $B = B'$ , dar  $C > C'$ , prioritatea este impusă de atomul  $C$ . Dacă nici astfel prioritatea nu poate fi stabilită se trece la următorul strat de atomi.

Legăturile duble și triple se tratează ca și cum atomul respectiv ar fi legat prin câte o legătură simplă de doi, respectiv trei atomi. Se consideră deci grupele:

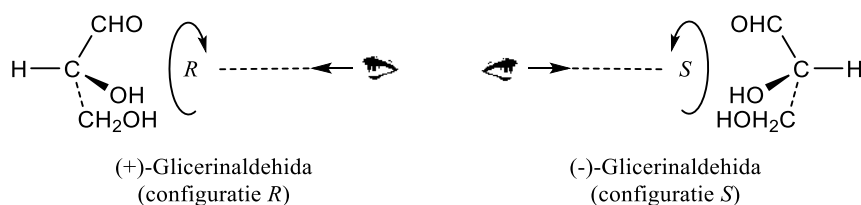


Pentru exemplificare vom considera cazul glicerinaldehidei, formulata mai sus.



Atomii direct legați de atomul asimetric sunt H, O, C și C. Numerele atomice scad în ordinea  $O > C > H$ , deci ordinea de prioritate a substituenților este:  $OH > CH_2OH$ ,  $CHO > H$ . Pe baza regulii 1, nu se poate hotărî prioritatea substituenților  $CH_2OH$  și  $CHO$ . Ținând seama de regula 2, se compară următorul strat de atomi (v. formularea de mai sus), adică O, O, H (corespunzând grupei  $CHO$ ) cu O, H, H (din grupa  $CH_2OH$ ). Prima pereche de atomi fiind identici (O și O), se compară următoarea pereche (O și H). În aceasta oxigenul are număr atomic mai mare decât hidrogenul, deci grupa  $CHO$  va avea prioritate față de  $CH_2OH$ . Ordinea de prioritate a substituenților în glicerinaldehidă este deci:  $OH > CHO > CH_2OH > H$ .

Privind molecula din partea opusă atomului de hidrogen (substituentul cu prioritatea cea mai scăzută), se constată că (+)-glicerinaldehida corespunde configurației *R*, iar (-)-glicerinaldehida, configurației *S*:

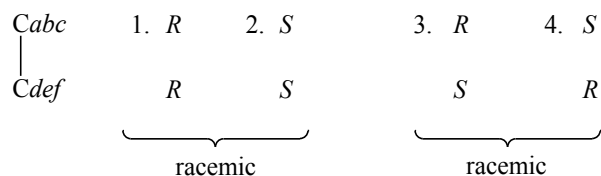


În următoarea serie, câțiva substituenți dintre cei comuni sunt orânduiți în conformitate cu aceste reguli: I, Br, Cl,  $SO_2R$ , SR, F, OR, OH,  $NO_2$ ,  $NR_2$ , NHR,  $NH_2$ , COOR, COOH, COR, CHO,  $CR_2OH$ ,  $CRHOH$ ,  $CH_2OH$ ,  $C_2H_5$ ,  $CR_3$ ,  $CHR_2$ ,  $CH_2R$ ,  $CH_3$ , H.

Configurația (în cazul când este cunoscută) se menționează prin simbolurile *R* și *S*, adăugate la numele substanței. Astfel, (+)-glicerinaldehida se numește (*R*)-glicerinaldehidă, iar (-)-glicerinaldehida, (*S*)-glicerinaldehidă. Între sensul rotației planului luminii polarizate (+ sau -) și configurația (*R* sau *S*) unei substanțe nu există o legătură simplă; se cunosc atât substanțe dextrogire cât și levogire care au configurație *R*.

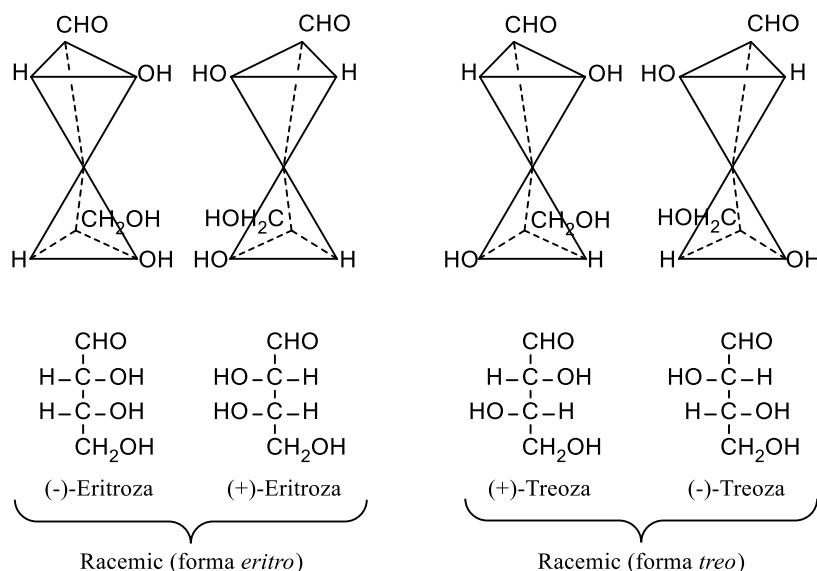
Această convenție de notare a configurației se aplică, în mod similar, și la substanțe cu doi sau mai mulți atomi asimetrici și poate fi extinsă și la cazurile de izomerie optică fără atom asimetric.

**Molecule cu mai mulți atomi asimetrici.** Într-o moleculă cu doi atomi de carbon asimetrici, *Cabc-Cdef*, fiecare atom asimetric poate avea fie configurația *R*, fie *S*, așa că sunt posibile următoarele configurații ale moleculei:



O moleculă cu doi atomi asimetrici poate apărea deci în patru forme optic active, care formează două perechi de enantiomeri, 1 cu 2 și 3 cu 4. Prin urmare vor exista doi racemici cu proprietăți fizice deosebite. Formele 1 și 2 nu sunt enantiomerii formelor 3 sau 4, fiindcă nu se comportă față de ele ca obiectul și imaginea în oglindă. Izomerii 1 și 2 sunt deci *diastereoizomerii* formelor 3 și 4 (v. p. 25).

Un exemplu de molecule stereoizomere conținând doi atomi de carbon asimetrici este acela al trihidroxi-aldehidelor numite *tetroze* (din clasa monozaharidelor). Acestea pot fi reprezentate prin următoarele formule de configurație și de proiecție:



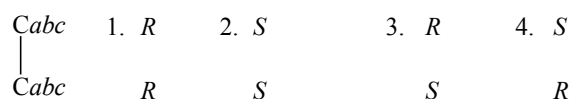
În formulele de configurație de mai sus, legătura simplă C-C dintre cei doi atomi de carbon asimetrici este realizată prin unirea colțurilor a două tetraedre.

În general, numărul izomerilor optici ai unei molecule cu  $n$  atomi de carbon asimetrici este egal cu  $2^n$ . Așadar, o moleculă cu trei atomi asimetrici va avea 8 izomeri optici (4 perechi de enantiomeri), una cu patru atomi asimetrici 16 izomeri (8 perechi de enantiomeri) etc.

În timp ce enantiomerii au proprietăți fizice și chimice identice (cu excepția sensului rotației optice; v. mai sus), diastereoizomerii se deosebesc prin proprietățile lor, întocmai ca izomerii de structură obișnuiți. Faptul acesta nu este surprinzător căci, la enantiomeri, diferitele grupe care compun molecula sunt situate în aceleași poziții și la aceleași distanțe unele în raport cu celelalte, așa că un reactant străin vine în contact cu aceleași grupe de atomi, indiferent din ce direcție se apropie de moleculă. Dimpotrivă, la diastereoizomeri, pozițiile reciproce ale diferitelor grupe ce compun molecula sunt diferite.

În cazul general, considerat mai sus, atomii asimetrici din moleculă au structuri diferite, adică sunt legați fiecare de atomi sau grupe de atomi diferite.

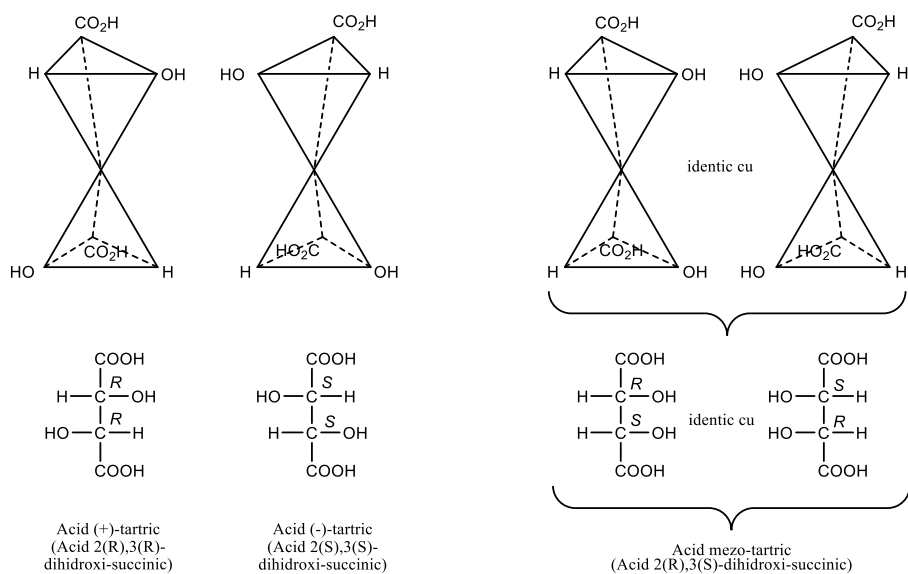
Dacă molecula conține *atomi asimetrici cu structură identică*, o parte din izomerii prevăzuți de regula de mai sus dispăre. Astfel în cazul unei molecule cu doi atomi asimetrici cu structură identică:



numai izomerii 1 și 2 sunt enantiomeri; formele 3 și 4 sunt identice și lipsite de activitate optică.

O asemenea substanță este acidul tartric,  $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$ , care, conform celor arătate, poate apărea în forma a doi izomeri optic activi (enantiomeri + și -) și a unui izomer inactiv, numit *acid mezo-tartric*. Există firește și un racemic (acidul ( $\pm$ )-tartric), rezultat din amestecul enantiomerilor în părți egale. Izomerii inactivi se deosebesc de racemici prin aceea că nu pot fi scindați în enantiomeri.

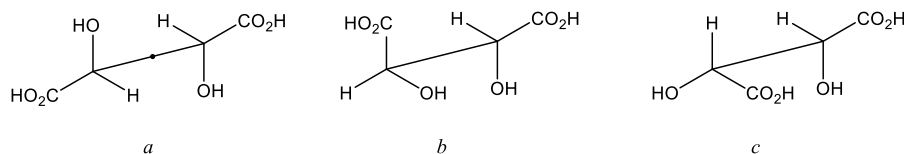
Se va observa că formulele de configurație ale acizilor (+)-tartric și (-)-tartric nu au plan de simetrie. Aceste două formule se comportă una față de cealaltă ca două imagini de oglindire. Cum ele nu sunt superpozabile prin nici o succesiune de mișcări de translație și rotație în spațiu, ele reprezintă doi enantiomeri. Diferențierea aceasta se menține chiar atunci când cele două tetraedre ce compun molecula suferă o rotație în jurul legăturii comune ca axă. Formula acidului *mezo-tartric* are însă un plan de simetrie (planul ce trece prin punctul de contact al vârfurilor celor două tetraedre). Substanța reprezentată prin această formulă este deci optic inactivă. Primele două formule (ale acidului *mezo-tartric*) sunt superpozabile prin mișcări de translație și rotație; ele reprezintă o singură substanță.



Forma luată în considerație pentru acidul *mezo-tartric* reprezintă o conformație eclipsată, puțin stabilă (v. p. 19),

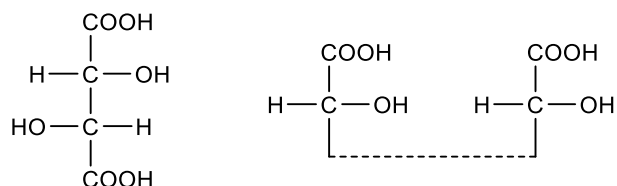


care nu reprezintă deci starea reală a moleculei. Pentru a fi mai aproape de realitate trebuie să avem în vedere formele intercalate (*a*, *b*, *c*), mai stabile.



Conformația *a* este achirală, datorită prezenței unui centru de simetrie. Conformațiile *b* și *c* sunt chirale și, la o examinare mai atentă, se constată că sunt enantiomere. Deoarece conformerul *b* se transformă ușor în enantiomerul său, conformerul *c*, iar cei doi conformeri nu diferă din punct de vedere energetic, există în orice moment cantități egale din cei doi enantiomeri și din această cauză acțiunea acestora asupra planului luminii polarizate se compensează. Substanța este deci optic inactivă. Lipsa activității optice la acidul mezo-tartric are deci aceleași cauze ca la *n*-butan (p. 27); ea se datorește unei compensații intermoleculare (și nu unei compensații intramoleculare, așa cum s-a considerat multă vreme).

În ceea ce privește configurația relativă a celor doi atomi de carbon asimetrici din moleculele acizilor tartrici, se va observa că ambii atomi asimetrici ai acidului (+)-tartric au configurație identică și la fel ambii atomi asimetrici ai acidului (-)-tartric, în timp ce acidul *mezo*-tartric conține doi atomi asimetrici cu configurație opusă. Identitatea configurației celor doi atomi asimetrici, de ex. din formula acidului (+)-tartric, se poate constata și cu ajutorul formulelor de proiecție, rotind jumătatea de jos a formulei, cu 180°, în plan:



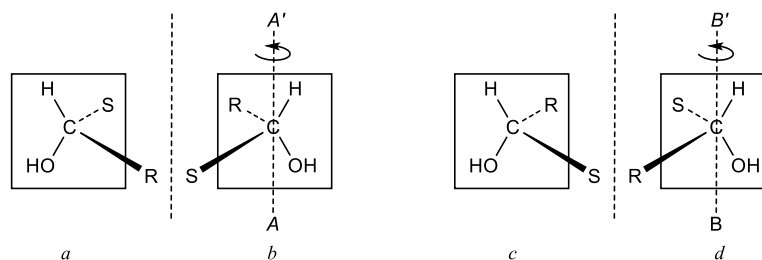
După cum s-a mai spus, enantiomerii au proprietăți fizice și chimice identice și se deosebesc numai prin sensul rotației; formele inactive au însă proprietăți diferite, după cum se poate vedea din tabela următoare.

T a b e l a 1

*Proprietățile fizice ale acizilor tartrici*

	Acid (+)-tartric	Acid (-)-tartric	Acid (±)-tartric	Acid <i>mezo</i> -tartric
Punct de topire	170°	170°	206°	140°
Densitate (20°)	1,760	1,760	1,697	1,737
Solubilitate (g în 100 g H <sub>2</sub> O la 20°)	139	139	20,6	125
Ionizare K <sub>1</sub>	1,17·10 <sup>-3</sup>	1,17·10 <sup>-3</sup>	1,1·10 <sup>-3</sup>	0,77·10 <sup>-3</sup>
K <sub>2</sub>	5,9·10 <sup>-5</sup>	5,9·10 <sup>-5</sup>	5,8·10 <sup>-5</sup>	1,6·10 <sup>-5</sup>
[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (soluție 25 % în H <sub>2</sub> O)	+12°	-12°	-	-
Moment electric al esterului dietilic	3,12	3,12	3,16	3,69
Sistem cristalin	Monoclinic	Monoclinic	Rombic	(? plăci)

Molecule cu trei atomi de carbon asimetrici. Când într-o moleculă sunt trei atomi de carbon asimetrici numărul izomerilor optici este, după cum s-a arătat mai sus,  $2^3=8$ . Un caz special îl prezintă acidul trihidroxiglutaric,  $\text{HOOC-CHOH-CHOH-CHOH-COOH}$ , care conține în moleculă o grupă  $\text{CHOH}$  mai mult decât acidul tartric. În molecula acestei substanțe se găsesc doi atomi de carbon asimetrici cu structură identică (tipăriți gras). Când acești doi atomi au aceeași configurație ( $R$  sau  $S$ ) atomul grupei  $\text{CHOH}$  mijlocie nu este asimetric. Când însă unul din atomii asimetrici marginali are configurație  $R$  iar celălalt  $S$ , atomul de carbon mijlociu este legat de patru substituenți diferiți (doi dintre ei diferind prin configurație) și ar trebui să fie, în sensul definiției (v. p. 25), asimetric. Dacă se examinează însă formulele perspective ale acidului trihidroxiglutaric (în care, pentru simplificare, în locul grupelor  $-\text{CHOH-COOH}$  se scrie doar  $R$  și  $S$  pentru specificarea configurației acestor grupe) se constată următoarele:



Formula *a* reprezintă una din aranjările posibile ale substituenților în jurul atomului de carbon din grupa  $\text{CHOH}$  mijlocie. Construind imaginea în oglindă a acestei forme (ținând seama că la oglindire o grupă  $R$  devine  $S$  și invers) obținem forma *b*. Prin rotire cu  $180^\circ$  în jurul axei  $AA'$  și translație, forma *b* se suprapune peste *a*, deci  $a=b$ ; molecula nu este chirală. O altă aranjare posibilă a grupelor, diferită de *a*, este redată în formula *c*. Imaginea de oglindire *d* este identică, după cum se poate vedea din figură, cu *c*. Nici forma *c* nu este deci chirală. Deoarece *a* este diferit de *c* (adică cele două substanțe sunt izomere), dar *a* și *c* nu se găsesc în raport de enantiomerie, ele reprezintă formulele a doi diastereoizomeri.

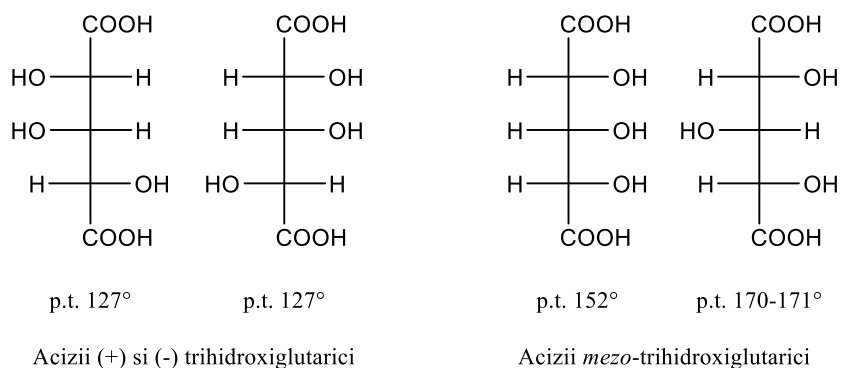
Atomul de carbon al grupei  $\text{CHOH}$  mijlocii din acidul trihidroxiglutaric este legat de patru substituenți diferiți, dar, după cum s-a arătat mai sus, acest fapt nu provoacă apariția chiralității moleculare. Un astfel de atom se numește atom pseudo-asimetric. Cele două configurații posibile ale unui atom pseudo-asimetric ( $a=b$  și  $c=d$ ) se notează cu  $r$  și  $s$ , spre a le deosebi de simbolurile  $R$  și  $S$  folosite pentru atomii asimetrici.

Ținând seama de cele de mai sus, pentru acidul trihidroxiglutaric sunt posibile patru configurații: în două din acestea, grupele  $-\text{CHOH-COOH}$  marginale au aceeași configurație ( $R$  sau  $S$ ) iar atomul de carbon central nu este asimetric; în celelalte două, grupele marginale au configurație diferită iar atomul central este pseudo-asimetric:

1. $R$	2. $S$	3. $R$	4. $R$
		$s$	$r$
$R$	$S$	$S$	$S$

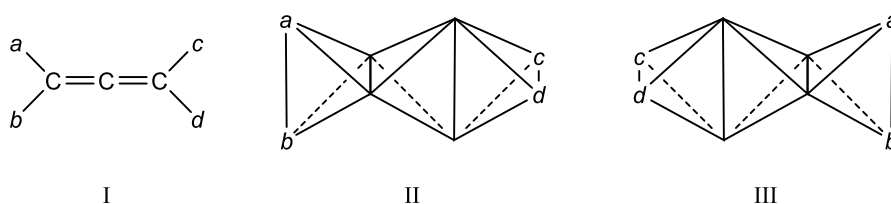
După cum s-a arătat mai sus, izomerii 3 și 4 nu sunt chirali. Acești doi izomeri sunt deci optic inactivi.

Sunt deci posibili patru stereoisomeri ai acidului trihidroxiglutaric; doi enantiomeri și doi izomeri inactivi, care au și fost găsiți în realitate:



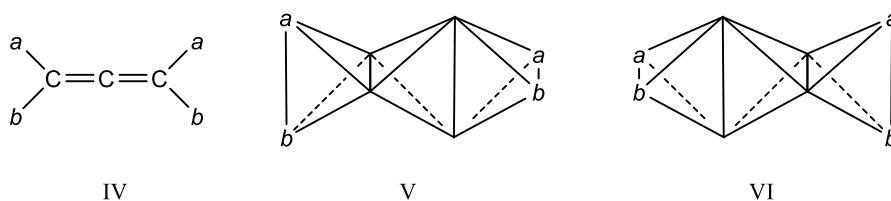
Prezența mai multor atomi de carbon asimetrici cu structură identică într-un ciclu poate îngreua aplicarea criteriilor discutate mai sus, pentru stabilirea numărului izomerilor optic activi și a celor inactivi prin compensație intermoleculară. Două exemple de acest fel sunt hexaclorciclohexanul și inozitolul (v. acolo). În asemenea cazuri este preferabil să se examineze formulele tuturor izomerilor posibili, în ceea ce privește prezența unor planuri sau centre de simetrie sau existența unor izomeri nesuperpozabili cu imaginile lor de oglindire.

**Izomeria alenelor și spiranilor.** Pe baza teoriei carbonului tetraedric, van't Hoff a prevăzut că derivații substituiți ai *alenei*,  $H_2C=C=CH_2$ , cu formula generală I, pot exista în două forme izomere optic active, reprezentate prin formulele de configurație II și III:

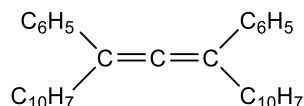


În formulele de configurație II și III cele două legături duble din alenă au fost reprezentate, în sensul teoriei stereochemice clasice, prin tetraedre cu o muchie comună (v. și p. 41). Moleculele II și III sunt una imaginea de oglindire a celeilalte și nu sunt superpozabile. Alena I este deci chirală, iar cei doi izomeri, II și III, sunt enantiomeri.

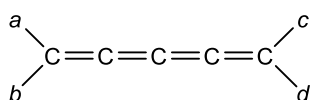
Substituenții *ab* și *cd* sunt situați în planuri perpendiculare, deși molecula nu conține un atom de carbon asimetric. Trebuie remarcat că nu este necesar ca alena să fie substituită cu patru grupe diferite, ca în I, ci doi substituenți diferiți ajung pentru a produce izomerie optică:



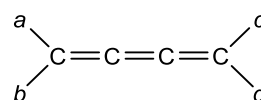
Prima substanță optic activă, din această clasă, difenil-dinaftil-alena, a fost sintetizată în 1936 (W. H. Mills):



Teoria mai prevede că polienele superioare analoage alenei, cumulelenele, cu număr par de duble legături, conțin substituenții marginali în două planuri perpendiculare și de aceea pot exista sub formă de izomeri optici. La cumulelenele cu număr impar de duble legături, substituenții marginali sunt situați în același plan. Aceștia pot apare sub formă de diastereoizomeri cis-trans (v. mai departe):

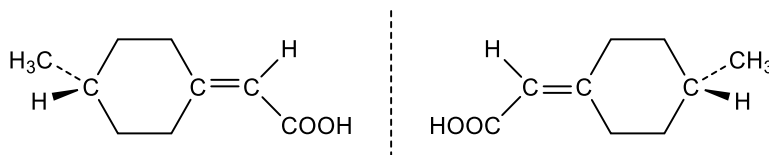


Cumulenă cu număr par de duble legături (izomerie optică)

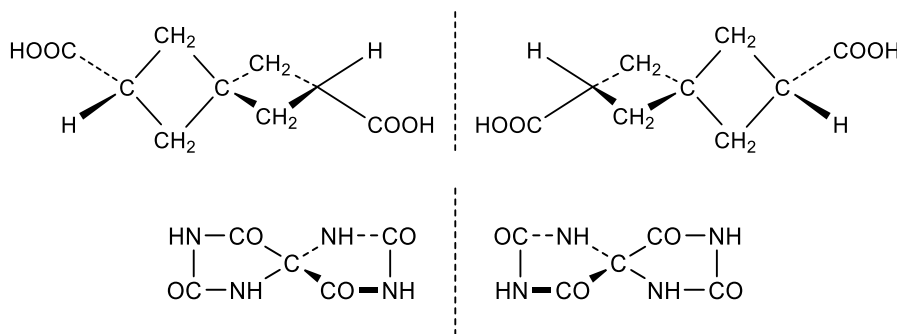


Cumulenă cu număr impar de duble legături (diastereoizomerie)

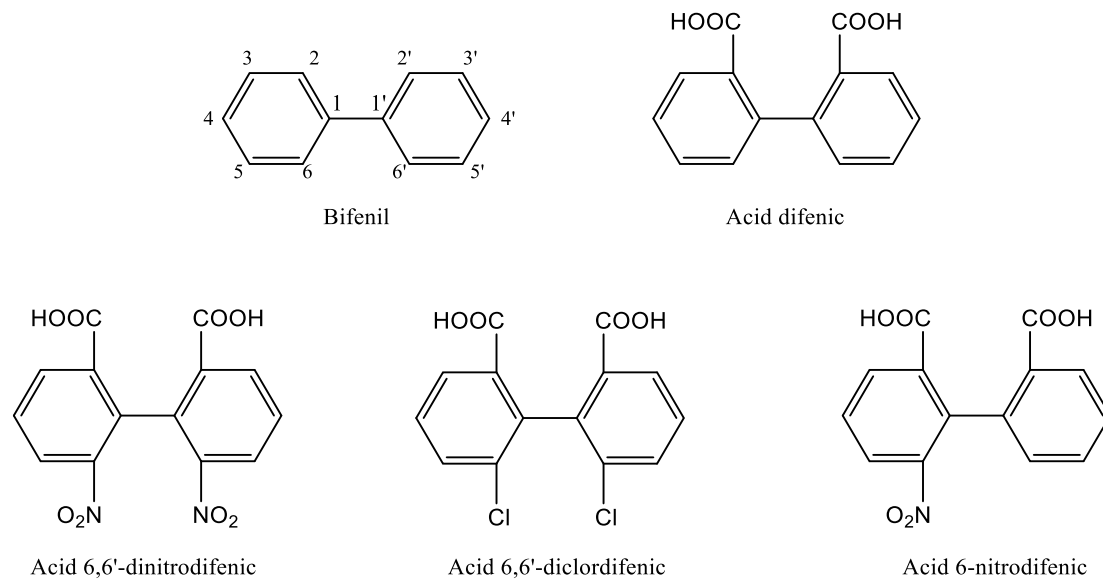
Dacă se înlocuiește una din legăturile duble din molecula unei alene substituite, de tipul I sau IV, printr-un inel, chiralitatea moleculei se menține, de asemenea și activitatea optică. Prima substanță de acest tip, obținută în forme optic active, a fost *acidul metilciclohexiliden-acetic* (W. Pope; W. H. Perkin; O. Wallach, 1909):



Înlocuind ambele duble legături din alenă prin inele se obțin compuși numiți *spirani*. Planurile celor două inele, unite printr-un atom comun, sunt perpendiculare, la fel ca în alenă. Precum este de prevăzut, prin substituire adecvată molecula devine chirală. Două exemple sunt: acidul *spiroheptandicarboxilic* și *dihidantoina*:



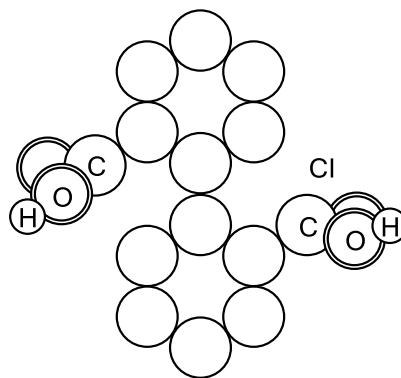
**Izomeria atropică.** În 1922 s-a observat că acidul 6,6'-dinitrodifenic și alți derivați ai acidului difenic pot fi scindați în enantiomeri, prin aplicarea metodelor de scindare obișnuite (G. H. Christie și I. Kenner):



Printre derivații acidului difenic s-au dovedit scindabili în enantiomeri aceia substituiți în pozițiile 6 și 6' sau cel puțin în una din acestea, cu grupe  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}$  etc. S-a dedus de aici că în timp ce în bifenil și în acidul difenic cele două inele presupuse coaxiale (ceea ce s-a dovedit mai târziu corect, prin măsurători fizice) sunt libere să efectueze rotații complete în jurul axei comune, la derivații bifenilului cu pozițiile 6 substituite, rotația unui inel în raport cu celălalt este limitată la un arc de cerc restrâns.

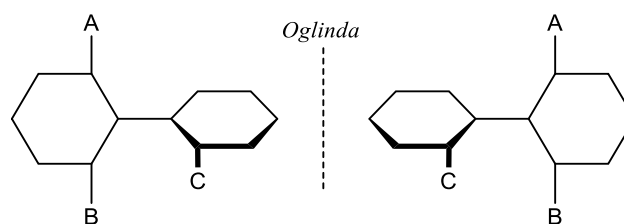
Fig. 4. Acidul 6-clordifenil-2,2'-dicarboxilic.

Planurile grupelor  $\text{COOH}$  sunt desenate perpendicular pe planurile inelelor benzenice; în mod normal ele sunt coplanare cu acestea, ceea ce mărește și mai mult împiedicarea sterică.



După cum se arată în figura 4, rotația liberă a inelului este împiedicată din cauza volumului prea mare al substituenților. Din aceeași cauză, cele două inele nu pot adopta o poziție coplanară, așa că molecula întreagă devine neplană. În consecință pot exista două forme izomere

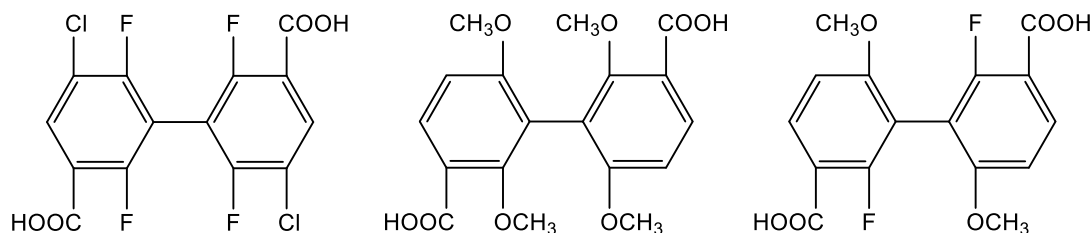
nesuperpozabile (firește dacă substituenții sunt astfel plasați încât să determine apariția chiralității) (E. E. Turner; J. Kenyon; W. II. Mills, 1926):



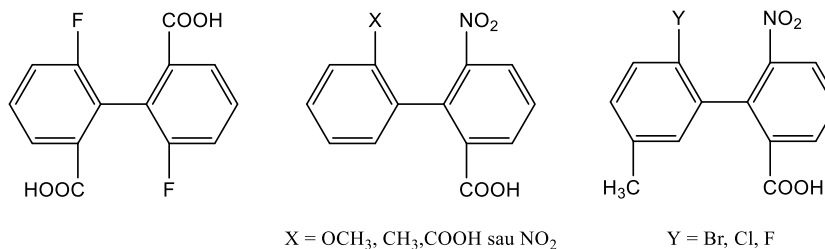
Cei doi enantiomeri reprezintă în acest caz două conformații diferite ale aceleiași molecule.

O asemenea izomerie sterică, datorită împiedicării rotației libere într-o moleculă neplană, a fost numită *izomerie atropică* (de la *a*, privativ, și *tropein*, a se roti). Izomeri optici de acest tip au fost sintetizați în număr mare și recent au fost găsiți și în natură (vol. II, “Taninuri”).

După cum s-a spus mai sus, acidul difenic nu poate fi scindat în enantiomeri; atomul de hidrogen din poziția 6' nu poate opri rotația carboxilului din poziția 2. Atomii Cl și grupele NO<sub>2</sub>, în pozițiile 2,2', 6 și 6' dau naștere, dimpotrivă, la izomeri sterici stabili, ce nu pot fi racemizați prin nici un mijloc. Este natural să se presupună că efectul de împiedicare sterică a rotației este determinat de dimensiunile substituenților din aceste poziții. Această ipoteză se confirmă printr-un mare număr de observații. Astfel, grupele F și OCH<sub>3</sub> au dimensiuni prea mici pentru a împiedica rotația; compuși ca cei de mai jos nu sunt scindabili în enantiomeri:



Dacă se introduc, în aceeași moleculă, grupe F sau OCH<sub>3</sub> împreună cu grupe mai voluminoase ca COOH sau NO<sub>2</sub>, se obțin compuși scindabili în enantiomeri, dar aceștia se racemizează mai încet sau mai repede, de ex.:

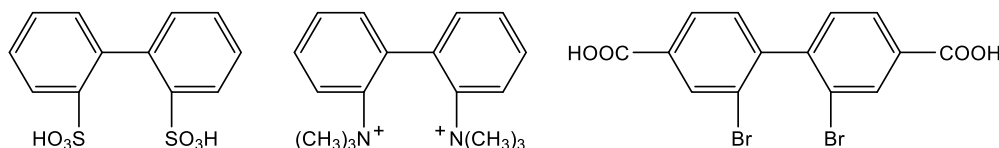


Racemizarea se datorește fără îndoială faptului că o parte din molecule, îmbogățite temporar în energie prin ciocniri termice, reușesc să realizeze trecerea forțată a substituenților din pozițiile 6 și 6', unul în dreptul celuilalt. Prin măsurarea vitezei de racemizare, la compuși de tipul formulat mai sus, s-a ajuns la concluzia că puterea de inhibare a rotației libere a diferiților substituenți scade în ordinea următoare, care corespunde aproximativ cu aceea a dimensiunilor lor:



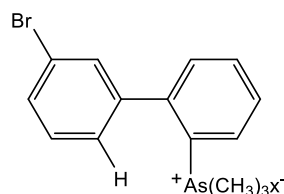
Încercările făcute pentru a da acestor constatări experimentale o formă cantitativă s-au lovit de dificultatea de a defini „dimensiunea” substituenților în acest caz particular. Razele covalente și unghiurile de valență, determinate la molecule în stare gazoasă sau la cristale, nu dau indicații utile deoarece este evident că aici intră în joc mai degrabă razele van der Waals ale substituenților (p. 89). Pe de altă parte, cercetarea vitezei de racemizare la izomerii atropici a dus la concluzia că grupele de atomi din pozițiile 2, 2', 6, 6' pot suferi pentru scurtă vreme, în momentul racemizării, compresii mari, iar unghiurile de valență pot fi mult deviate de la valorile măsurate la molecule cu un conținut mediu de energie (v. “Bifenilul”).

Unele grupe de atomi au volume destul de mari pentru a colida cu atomul de hidrogen al nucleului vecin. Următorii compuși au fost obținuți în stare optic activă, dar se racemizează ușor:



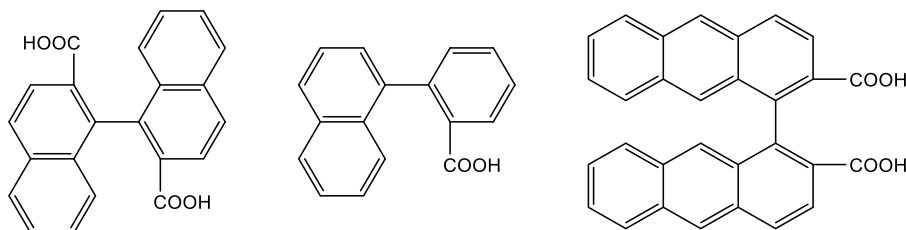
Chiar un singur substituent, dacă este destul de voluminos, poate împiedica rotația liberă prin interferența cu un atom de hidrogen de la inelul vecin.

La o sare de bromdifenil-trimetilarsoniu:



s-a obținut activitate optică însoțită de racemizare rapidă (atomul de brom este necesar pentru a determina chiralitatea moleculei).

Tot interferenței unui substituent cu un atom de hidrogen își datoresc activitatea optică următorii derivați ai 1,1'-binaftilului, 1-fenilnaftalinei și ai 1,1'-diantracenilului, ce nu prezintă tendință de racemizare:



1,1'-Binaftilul însuși a putut fi scindat în enantiomeri, dar aceștia se racemizează repede.

De asemenea au putut fi scindați în enantiomeri unii derivați *peri*-disubstituiți ai naftalinei și chiar unii compuși monociclici, provenind din anilină (Mills; Turner; Adams, după 1928):

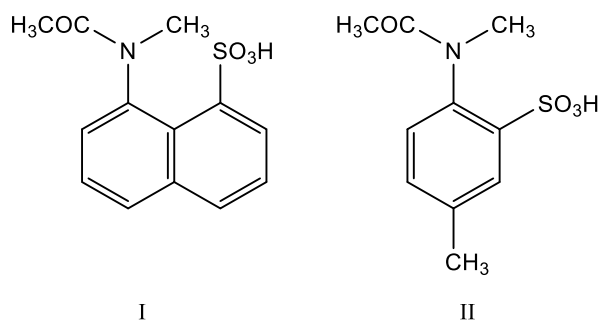


Figura 5 redă la scară aproximativ exactă configurația moleculei II. Compușii I și II și alții similari ce au fost sintetizați, se racemizează mai repede sau mai încet. Dacă se înlocuiește, în derivatul naftalinic I, grupa  $\text{SO}_3\text{H}$  prin  $\text{COOH}$ , noul compus nu mai este scindabil în enantiomeri,

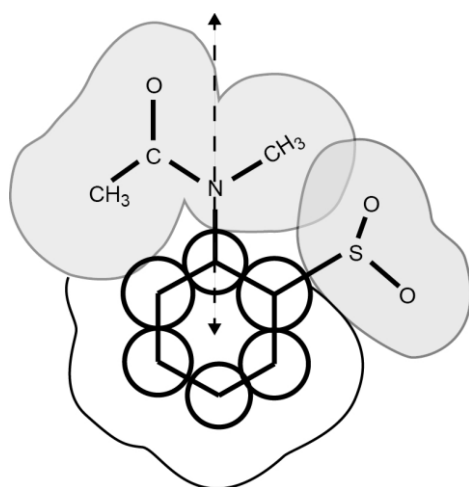
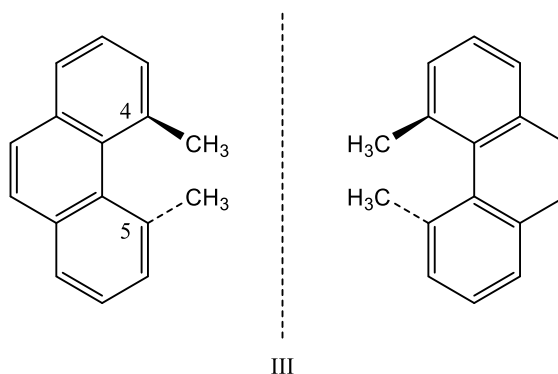


Fig. 5

căci grupa  $\text{COOH}$  are un volum prea mic pentru a împiedica coplanaritatea grupei aminice substituie cu inelul naftalinic.

**Izomerie optică prin deviere de la coplanaritate.** Dacă se construiește un model la scară a 4,5-dimetilfenantrenului, cu inelele benzenice coplanare, se constată că grupele metil interferează într-o măsură considerabilă, de aceea ele trebuie să iasă din planul inelelor, de ambele părți ale acestuia. În consecință trebuie să existe două forme ale acestui compus,

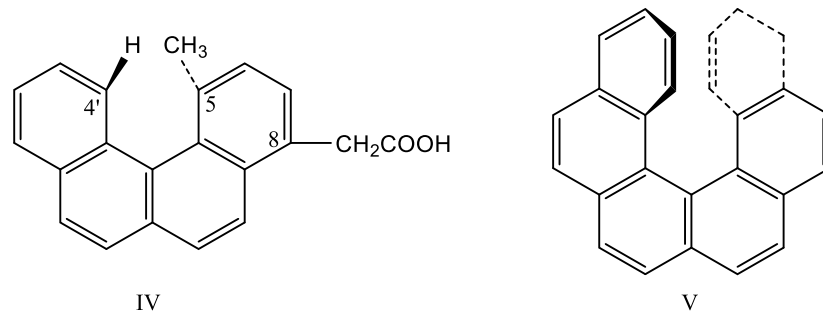
comportându-se ca imagini de oglindire nesuperpozabile:



Această presupunere s-a dovedit corectă. Au fost sintetizați întâi unii derivați ai 4,5-



dimetilfenantrenului și apoi chiar această hidrocarbură, III, în formă optic activă (M. S. Newman, 1947). Examinarea spectrului de absorbție în ultraviolet a arătat că cele trei inele sunt coplanare și numai grupele metil sunt deviate din plan.



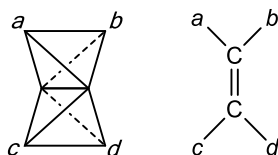
La derivatul 3,4-benzofenantrenului IV, apropierea dintre pozițiile 4' și 5 este atât de mare, încât este suficientă o singură grupă metil, în una din aceste poziții, pentru a da naștere unor stereoizomeri stabili. La hexahelicen (V), stabilitatea izomerilor optici este asigurată chiar fără o grupă metil. La acest compus, însuși sistemul ciclic este necoplanar. Remarcabilă este puterea rotatorie excepțional de mare a acestui compus,  $[\alpha]_D = -3640^\circ$  (Newman, 1955).

Prin măsurători cu raze X, la cristale, s-au constatat devieri similare și la unii compuși mai simpli, nescindabili în enantiomeri, de ex. la *o*-diclor-benzen, ai cărui atomi de clor nu sunt coplanari cu inelul benzenic și la *o*-difenilbenzen, în care planurile inelelor laterale sunt rotite cu  $50^\circ$  față de planul inelului mijlociu.

### DIAStereoIZOMERIE CIS-TRANS (IZOMERIE GEOMETRICĂ)

După cum s-a arătat mai înainte, în jurul unei legături simple este posibilă o rotire, mai mult sau mai puțin liberă. O asemenea rotire nu mai este posibilă atunci când legătura este dublă.

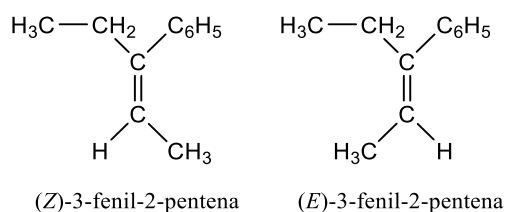
În teoria stereochemică clasică, legătura simplă C-C se reprezintă, după cum s-a arătat mai sus, unind tetraedrele atomilor de carbon prin câte un colț, iar legătura dublă C=C se reprezintă unind cele două tetraedre prin câte o muchie:



Cei patru substituenți  $a$ ,  $b$ ,  $c$  și  $d$  sunt situați în același plan (sunt coplanari) cu atomii de carbon dublu legați  $C=C$ .

Substituenții care se află de aceeași parte a dublei legături ( $a$  și  $c$ ,  $b$  și  $d$ ) sunt în poziția *cis* unul față de altul, substituenții care se află de o parte și de alta a dublei legături sunt în poziția *trans* ( $a$  și  $d$ ,  $b$  și  $c$ ). Când o structură este compusă dintr-o dublă legătură cu patru substituenți diferiți,  $abC=Ccd$ , sau cel puțin doi substituenți diferiți,  $abC=Cab$ , vor putea exista doi izomeri, *cis* și *trans*.

Deoarece la moleculele mai complicate (de ex. când dublă legătură este tri- sau tetrasubstituită) notația *cis-trans* este ambiguă, a apărut necesar să se introducă o nouă nomenclatură (IUPAC, 1968), care se bazează pe aceleași reguli de stabilire a priorității substituenților ca în cazul atomului de carbon asimetric (v. p. 29). Se examinează, din punct de vedere al priorității, substituenții  $a$  și  $b$ , pe de o parte, și  $c$  și  $d$ , pe de altă parte, ai moleculei  $abC=Ccd$ . Se alege, din fiecare pereche, cel cu prioritatea cea mai avansată. Dacă substituenții astfel aleși se găsesc de aceeași parte a dublei legături, se adaugă, la denumirea substanței, prefixul *Z*, iar dacă se află unul de o parte și celălalt de cealaltă parte, prefixul *E* (din limba germană, de la *zusammen* = împreună, respectiv *entgegen* = opus). Considerăm cazul 3-fenil-2-pentenei,  $CH_3-CH_2-C(C_6H_5)=CH-CH_3$ . Dintre substituenții  $C_2H_5$  și  $C_6H_5$ , ai unuia din atomii de carbon ai dublei legături, prioritatea cea mai mare o are  $C_6H_5$ . La celălalt atom de carbon este preferată grupa  $CH_3$ , față de  $H$ . În consecință cele două fenilpentene izomere se numesc astfel:



Când cei doi atomi de carbon de la dublă legătură poartă fiecare câte un singur substituent, izomerul *cis* corespunde izomerului *Z*, iar izomerul *trans*, izomerului *E* (v. mai jos cele două diclorete izomere). Când însă legătura dublă este tri- sau tetrasubstituită, nu există o corespondență între denumirile *cis-trans* și *Z-E*.

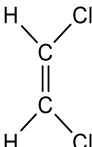
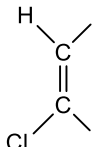
Nomenclatura *Z* și *E* se folosește și pentru cazurile când unul sau ambii atomi ai dublei legături sunt diferiți de carbon (v. exemple, la oxime, p. 732).

În această carte se va păstra nomenclatura *cis-trans* în toate cazurile în care, în acest mod, configurația compusului respectiv este clar definită.

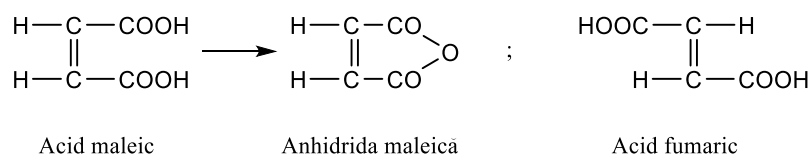
Izomerii *cis-trans* nu se comportă unul față de altul ca obiectul și imaginea sa de oglindire; conform definiției (p. 18) ei sunt deci diastereoizomeri. Pentru diastereoizomerii *cis-trans* se folosește și numele de izomeri geometrici. Alte cazuri de diastereoizomerie au fost menționate mai înainte (pentru alte exemple, v. și vol. II).

Izomerii *cis-trans* se deosebesc prin proprietățile lor fizice și chimice, întocmai ca izomerii obișnuiți (de poziție).

Diferențele între proprietățile fizice ale izomerilor *cis-trans* se pot vedea din constantele fizice ale celor două dicloretene:

		
	<i>cis</i> -Dicloretenă ( <i>Z</i> )-Dicloretenă	<i>trans</i> -Dicloretenă ( <i>E</i> )-Dicloretenă
p.f. <sup>760</sup>	60,2°	48,3°
p.t.	- 80,5°	- 50,0°
d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	1,289	1,265
Moment electric	1,86 D	0

Metoda clasică pentru determinarea configurației sterice a izomerilor *cis-trans* se bazează pe stabilirea unei relații chimice cu un compus ciclic. Așa de exemplu, acidul maleic (*cis*) se transformă ușor, la încălzire, într-o anhidrida internă, în timp ce acidul fumaric (*trans*) nu formează o anhidridă:



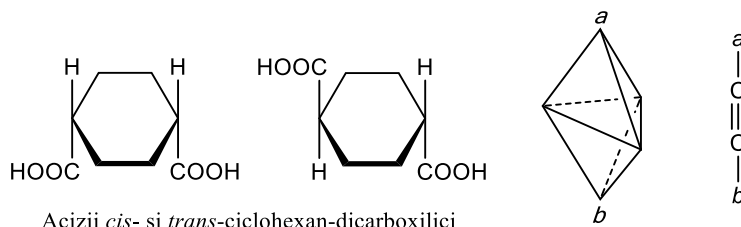
Atunci când nu este aplicabilă o metodă chimică de felul celei de mai sus, se poate recurge la metode fizice. De mare folos este măsurarea momentului electric. Izomerii *cis* au un moment electric mai mare decât izomerii *trans*, iar în cazul moleculelor simple, cu substituenți identici, izomerul *trans* are momentul electric egal cu zero, după cum s-a arătat mai sus pentru *trans*-dicloretenă.

O altă metodă fizică constă în măsurarea distanțelor interatomice prin metoda razelor X sau a difracției electronilor (v. p. 83). Astfel s-a găsit că distanța dintre cei doi atomi de clor, în izomerul cu p. f. 60° al dicloretenei este 3,22 Å, iar în izomerul cu p. f. 48° este 4,27 Å; primul este deci izomerul *cis*, cel de al doilea *trans*. Sunt și câteva excepții (rare) la această regulă (v. cap. "Momente electrice ale moleculelor").

Izomerii *cis-trans* se deosebesc și în alte proprietăți fizice ale lor. Având, în general, molecule mai simetrice decât izomerii *cis*, izomerii *trans* formează rețele cristaline mai stabile și în consecință au puncte de topire mai înalte și solubilități mai scăzute decât izomerii *cis*. Punctul de fierbere, densitatea și indicele de refracție sunt mai înalte la izomerul cu moment electric mai mare (care, de obicei, este izomerul *cis*). În general, izomerii *trans* sunt mai stabili decât izomerii *cis* (au un conținut în energie mai mic). De aceea, izomerii *cis* se transformă adesea în izomerii *trans*, la încălzire sau sub influența unor catalizatori specifici. Această izomerizare are loc cu degajare de energie.

Transformarea inversă a izomerilor stabili în cei nestabili se poate realiza în multe cazuri prin absorbție de energie radiantă (lumină).

*Izomerie cis-trans la compușii ciclici.* Sunt posibili izomeri cis-trans și atunci când molecula conține, în locul unei duble legături, un ciclu saturat. Acesta împiedică libera rotație, întocmai ca și dubla legătură, și determină în moleculă un plan, de o parte și de alta căruia sunt așezați substituenții. Sunt deci posibili și aici izomeri cis și trans, de ex. în cazul acidului ciclohexan-dicarboxilic:



*Compuși cu triplă legătură.* Teoria stereochemică clasică prevede că, în tripla legătură, cele două tetraedre ale carbonului sunt unite printr-o față, așa că cei patru atomi ce compun molecula  $aC\equiv Cb$  se află pe aceeași dreaptă, sunt coliniari. În consecință nu pot exista stereoizomeri.

**Stereoizomeria celorlalte elemente.** Nu numai atomii de carbon, ci și atomii altor elemente pot da naștere, prin prezența lor în moleculă, unor izomeri sterici. Pentru chimia organică prezintă o deosebită importanță stereochemia azotului. Compuși optic activi au fost obținuți prin sinteză în clasa sărurilor cuaternare de amoniu, cu formula generală  $[Nabcd]^+X^-$ . Sulfur, fosforul, arsenul, antimoniu și, în mod excepțional, azotul pot forma compuși optic activi cu numai trei substituenți diferiți legați de atomul central. Combinațiile azotului conținând legături duble  $C=N$  sau  $N=N$  pot de asemenea da naștere la izomeri geometrici (exemple vor fi prezentate mai târziu).

În afară și independent de metodele stereochemiei clasice, bazate pe separarea și studiul stereoizomerilor, se folosesc în prezent, cu mult succes, pentru stabilirea configurației moleculelor, metode fizice, de ex. cristalografia de raze X, difracția electronilor și diferite metode spectrale. Se utilizează, într-o măsură din ce în ce mai mare, stereoizomeri de diferite tipuri în cercetările pentru stabilirea mecanismelor de reacție.

Amintim că metodele stereochemice sunt folosite, pe zi ce trece mai mult, în domeniul chimiei anorganice. Încă din epoca clasică au fost obținuți izomeri optici ai complexilor de Co, Cr etc. cu structură octaedrică. Se cunosc de asemenea izomeri *cis-trans* ai complexilor de Ni, Pd și Pt, cu structură plan-pătratică, cum sunt de ex. complexii nichelului cu metil-benzil-glioximă.

#### 4. TEORIA ELECTRONICĂ A LEGĂTURILOR CHIMICE

Electronul este o particulă elementară, cu sarcina negativă  $-1$  și cu o masă de cca. 1800 ori mai mică decât masa atomului de hidrogen. Descoperirea electronului (J. J. Thomson, 1897) a deschis drumul cunoașterii construcției interne a atomilor. Electronii sunt componente nelipsite ale tuturor atomilor. După Rutherford (1911) și Bohr (1913), atomii se compun dintr-un nucleu, înconjurat de un număr de electroni în mișcare. În nucleu este concentrată toată sarcina pozitivă și practic toată masa atomului. Volumul nucleului este extrem de mic în raport cu volumul atomului întreg; de asemenea și volumul electronului. (Diametrul nucleului este de cca. 10 000 ori mai mic decât al atomului.) Nu se poate deci vorbi de o formă a atomilor, în sensul formei obiectelor macroscopice. Impenetrabilitatea și compresibilitatea redusă a atomilor se datoresc câmpului electric al electronilor exteriori, puternic respingător față de electronii altor atomi.

Nucleele atomilor diferitelor elemente se deosebesc prin numărul sarcinilor lor pozitive. Acest număr este egal cu numărul atomic al elementului (numărul său de ordine în sistemul periodic). Nucleul hidrogenului, numit proton, are o sarcină pozitivă, nucleul heliului două etc.

Tabela 2

*Numărul electronilor din stratul exterior al elementelor grupelor principale*

Numărul electronilor	1	2	3	4	5	6	7	8
Perioada 1	H	He						
Perioada 2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Perioada 3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Perioada 4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Perioada 5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Perioada 6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Perioada 7	Fr	Ra						

În atomii neutri, numărul electronilor este egal cu numărul sarcinilor pozitive ale nucleului (v. tabela 2). Atomul neutru de hidrogen are deci un electron, atomul de heliu doi electroni etc. Electronii sunt orânduți în straturi, determinate de numerele cuantice principale,  $n$ . Primul strat,  $K$ , poate conține maximum doi electroni. Acest strat este deci completat în heliu. Cei trei electroni ai litiului sunt orânduți în două straturi: doi electroni în stratul  $K$ , completat, și un electron în stratul  $L$ . Fiecare din elementele care urmează după heliu în sistemul periodic se îmbogățește cu câte un electron în stratul exterior ( $L$ ), până ce acest strat se completează cu opt electroni, în elementul neon. Elementul următor, sodiul, conține 11 electroni, repartizați în trei straturi (câte 2, 8 și 1) etc. Stratul al treilea ( $M$ ) se completează de asemenea cu opt electroni, în argon. Elementele ce urmează conțin straturi interioare de câte 18 electroni, iar cele mai grele, de 32 electroni (v. tabela 3).

Proprietățile fizice periodice (de ex. spectrele atomice, volumele atomice etc.) și proprietățile chimice ale elementelor sunt determinate de electronii din stratul exterior al atomilor, numiți *electroni de valență*. Numărul acestora variază între 1 și 8, după cum se vede din alăturatele tabele. Apare clar că marea asemănare a proprietăților elementelor ce se întâlnesc, din loc în loc, în șirul elementelor orânduite după numerele lor atomice, se datorește revenirii periodice a aceluiași număr de electroni în stratul exterior.

Atomii elementelor tranziționale au de obicei doi electroni (rareori un electron) în straturile exterioare. La aceste elemente este în curs de completare stratul penultim, cu maximum 18 electroni. În anumite condiții pot funcționa, ca electroni de valență, și electroni din acest strat, pe lângă electronii stratului exterior. Aceasta explică variația valenței ce se observă la aceste elemente.

Tabela 3

*Configurațiile electronice ale gazelor inerte*

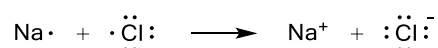
Atom	Nr. atomic	Electroni în straturile:					
		K	L	M	N	O	P
Helium	2	2					
Neon	10	2 + 8					
Argon	18	2 + 8 + 8					
Kripton	36	2 + 8 + 18 + 8					
Xenon	54	2 + 8 + 18 + 18 + 8					
Radon	86	2 + 8 + 18 + 32 + 18 + 8					

Pe baza acestei imagini, încă rudimentară și în mare măsură calitativă a construcției învelișului electronic al atomilor, s-a dezvoltat, în al doilea și al treilea deceniu al secolului al XX-lea, așa-numita teorie electronică a legăturilor chimice. Această teorie, empirică prin natura ei, a înregistrat succese remarcabile în interpretarea fenomenelor chimiei organice și s-a dovedit o prețioasă extindere a teoriei structurii. Prin măsurători fizice s-a putut dovedi realitatea proceselor electronice prevăzute de această teorie.

Teoria electronică pornește de la principiul că toate transformările chimice ale atomilor se pot explica prin modificarea straturilor lor exterioare de electroni. Inerția chimică a gazelor inerte dovedește extrema stabilitate a configurației de electroni a atomilor lor. Tendința atomilor celorlalte elemente de a se combina se datorește nestabilității configurației lor de electroni. Prin combinare chimică, atomii tind să își modifice stratul exterior de electroni în așa mod încât acesta să dobândească configurație de gaz inert. Gazele inerte au opt electroni, în stratul lor exterior, cu excepția heliului care are numai doi electroni. Octetul de electroni reprezintă deci configurația de electroni cea mai stabilă pentru majoritatea elementelor. O excepție o formează hidrogenul, al cărui strat exterior este completat cu un dublet de electroni, ca în heliu.

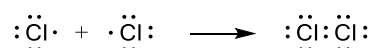
Configurația de gaz inert poate fi atinsă pe două căi diferite. Una este transferul de electroni:

atomii unuia dintre elemente pierd electroni ce sunt acceptați de atomii altui element. Se creează astfel o electrovalență (W. Kossel: G. N. Lewis, 1916):



Atomul care cedează electroni (unul, doi sau trei, rareori patru) devine un ion pozitiv (mono, bi, tri sau tetravalent); cel care primește electroni devine un ion negativ. În exemplul de mai sus, ionul de sodiu format are configurația neonului, iar ionul de clor, configurația argonului.

Cea de-a doua cale pentru atingerea configurației de gaz inert este punerea în comun, *participarea a doi electroni*, câte unul de la fiecare din atomii care dau naștere unei legături covalente (G. N. Lewis, 1916):

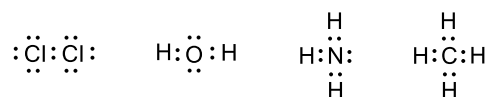


Atomii astfel uniți printr-o *legătură covalentă* au și ei un octet complet (sau un dublet în cazul hidrogenului, de ex. în H:H), căci perechea de electroni a covalenței aparține deopotrivă ambilor atomi pe care îi leagă. Așadar, numai covalența este o legătură propriu-zisă; ionii ce iau naștere prin transfer de electroni își păstrează caracterul de particule independente, în conformitate cu realitatea experimentală.

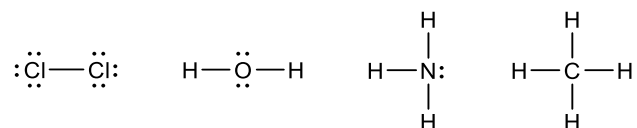
Realizarea unui octet de electroni (sau unui dublet, în cazul hidrogenului), prin acceptare, cedare sau participare de electroni, este, conform teoriei electronice, forța motoare principală care determină combinarea atomilor între ei (I. Langmuir, 1919).

**Simboluri.** În formulele electronice, de felul celor de mai sus, se obișnuiește să se noteze prin puncte numai electronii stratului exterior, electronii stratului de valență, al atomilor. Simbolul obișnuit al elementului (Cl, Na etc.) reprezintă deci nucleul atomului împreună cu electronii straturilor interioare, ce nu suferă nici o schimbare în reacțiile chimice.

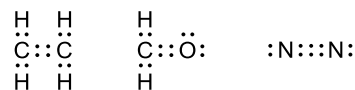
Legătura covalentă de doi electroni se reprezintă prin două puncte:



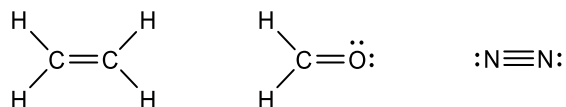
Această formulare corespunde liniuței de valență din formulele clasice. De aceea se întrebuințează de multe ori asemenea liniuțe pentru reprezentarea valenței, de exemplu:



Legăturile duble sau triple se formează prin punerea în comun a două sau trei perechi de electroni și se reprezintă astfel:

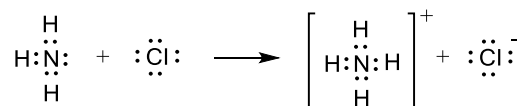


sau prin linii:

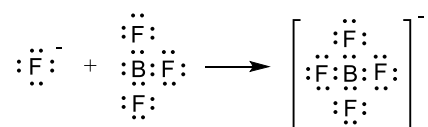


Atomii halogenilor, oxigenului, azotului etc. au, în combinațiile lor covalente, octete complete, deși nu toți electronii din jurul lor sunt implicați în covalențe. În formulele electronice se reprezintă și perechile de *electroni neparticipanți*, care joacă un rol important în multe reacții ale compușilor din această categorie. Firește, în formularea curentă electronii neparticipanți pot fi neglijați, subînțelegându-se însă existența lor.

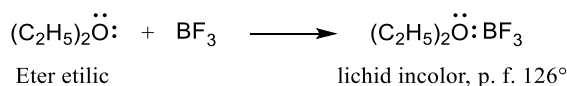
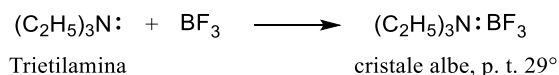
**Legătura coordinativă.** Sunt două căi posibile pentru formarea unei legături covalente: cea indicată mai sus, în care fiecare din cei doi atomi contribuie cu câte un electron, și o alta în care ambii electroni provin de la un singur atom. Acest atom “donor” de electroni trebuie, firește, să posede o pereche de electroni neparticipanți. Astfel, reacția amoniacului cu un acid constă de fapt în legarea unui proton, cedat de acid, la electronii neparticipanți ai azotului:



Donori de electroni sunt atomii de azot, oxigen etc. În mod asemănător cu sărurile de amoniu se formează și alte *săruri oniu* (de ex. săruri de oxoniu, sulfoniu, fosfoniu, arsoniu și iodoniu). Drept “acceptori” de electroni pot funcționa, în afară de proton, și alți atomi cu octet incomplet, cum sunt de ex. atomii elementelor din grupa III a sistemului periodic. Astfel, fluorura de bor dă cu ionul de fluor anionul acidului fluoroboric:

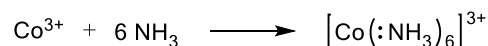


Legături de acest fel se pot forma și între molecule neutre. Așa se explică numeroșii compuși stabili formați de halogenurile de bor, aluminiu și galiu, cu diverse molecule conținând atomi donori de electroni, de exemplu:





Ionii metalelor tranziționale au tendința de a forma legături de acest fel cu compuși donori de electroni. În multe cazuri, ionul metalului își completează învelișul de electroni până la numărul de electroni al gazului inert următor din sistemul periodic. Ca exemplu vom menționa un “amoniacat” al cobaltului trivalent:



Ionul de cobalt, care posedă 24 electroni, își completează învelișul de electroni cu cei 12 electroni ai moleculelor de amoniac, ajungând astfel la un total de 36 electroni ce corespunde configurației kriptonului.

Teoria electronică oferă astfel o explicație generală pentru formarea combinațiilor complexe sau coordinative. De aceea, legătura formată prin donarea unilaterală a doi electroni de către același atom se numește *legătură coordinativă* (sau *legătură dipolară* după Ingold).

Legătura coordinativă nu se deosebește fizic de o legătură covalentă obișnuită. Se poate dovedi, prin diferite metode fizice ce vor fi expuse în alt loc, că în ionii complecși, cum sunt ionul de amoniu sau ionul fluoroboric, cele patru legături N-H, respectiv B-F, sunt identice între ele (sunt de aceeași lungime și repartizate uniform tetraedric în spațiu).

La formarea unei legături coordinative, atomul donor de electroni nu mai posedă exclusiv cei doi electroni și el dobândește deci o sarcină pozitivă; de asemenea, atomul acceptor de electroni posedă acum un exces de electroni față de sarcina sa nucleară, așa că el dobândește o sarcină (“formală”) negativă. Dacă se admite, în primă aproximație, că electronii noii legături se repartizează deopotrivă între cei doi atomi legați, primul atom capătă o sarcină pozitivă, iar al doilea,

o sarcină negativă întreagă, de ex. în cazul combinației dintre o amină terțiară și fluorura de bor:



O asemenea legătură coordinativă sau dipolară poate fi privită ca un fel de dublă legătură, compusă dintr-o legătură de doi electroni normală și o electrovalență (o pereche de ioni) intramoleculară. De aceea, o astfel de legătură este numită uneori “legătură semiionică”. Un alt mod de formulare constă în folosirea unei săgeți, îndreptată de la atomul donor spre cel acceptor de electroni.

Dacă unul din participanții la legătura coordinativă este un ion, ca la formarea ionilor complecși  $\text{NH}_4^+$  sau  $\text{BF}_4^-$ , cele patru legături N-H, respectiv B-F sunt polarizate într-o egală măsură, iar sarcina (întreagă) a ionului se repartizează asupra complexului întreg (așa cum se arată în formulele de mai sus ale acestor ioni complecși).

**Numărul maxim de legături covalente.** Proprietățile chimice ale unui atom sunt determinate de numărul electronilor săi de valență. Cunoscându-se configurația electronică a unui atom se poate prevedea, de multe ori, valența sa. În cazul atomilor care dau naștere unor ioni cu configurație de gaz inert, *electrovalența* se poate ușor deduce cu ajutorul regulii octetului;

ea este egală cu numărul de electroni ce trebuie eliminați sau acceptați de către atom spre a realiza o configurație cu opt electroni exteriori.

Regula aceasta nu se aplică în cazul majorității elementelor tranziționale. Acestea nu formează anioni monoatomici, iar cationii la care dau naștere nu au în general configurație de gaz inert.

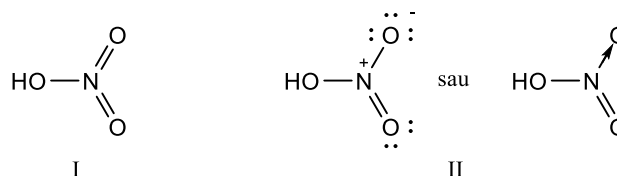
*Covalența* este de asemenea determinată de configurația electronică a atomilor. Cum însă, potrivit celor arătate mai sus, legătura covalentă este de aceeași natură cu legătura coordinativă, numărul maxim de legături pe care le poate forma un atom nu poate fi prevăzut pe baza unei reguli simple.

Examinându-se întregul material al chimiei, s-a ajuns la următoarea generalizare, cunoscută sub numele de *regula covalenței maxime*: hidrogenul poate forma o singură covalență (doi electroni participanți); elementele din perioada 2, de la litiu la fluor, pot forma maximum patru covalențe (opt electroni participanți); la elementele din perioada 3 (Na până la Cl) și perioada 4 (K până la Br), numărul maxim posibil de covalențe este șase (12 electroni participanți), iar atomii cu număr atomic mai mare pot dezvolta maximum opt covalențe (16 electroni participanți).

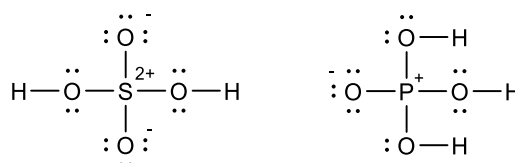
După cum se vede, regula octetului se aplică riguros numai la elementele din perioada 2: borul, carbonul, azotul și oxigenul nu pot grupa mai mult decât opt electroni în stratul lor de valență. O formulă (cum este de ex. aceea de la p. 15), în care azotul apare pentavalent, este incorectă; în sărurile de amoniu, atomul de azot este tetravalent, dar el mai are și o sarcină ionică pozitivă.

În foarte multe din combinațiile lor, atomii nu ating covalența maximă prevăzută de regula de mai sus. Astfel, în multe din combinațiile sale azotul este numai trivalent, iar oxigenul numai bivalent (dar se cunosc compuși tricovalenți ai acestui element din urmă).

Formula veche a acidului azotic (I) nu este corectă, fiindcă azotul nu poate avea o configurație de zece electroni. Conform teoriei electronice, formula acidului azotic este II, în care, după cum se vede, numai unul dintre atomii de oxigen este dublu legat, iar celălalt atom de oxigen este unit cu atomul de azot printr-o legătură coordinativă sau dipolară. În formulele electronice ale compuşilor cu asemenea legături se notează uneori sarcinile electrice formale:



Elementele mai grele, cum sunt sulfurul și fosforul, pot atinge covalența maximă în unele combinații ale lor (de ex. în  $\text{SF}_6$ ,  $[\text{PF}_6]^-$  etc.). În multe combinații, aceste elemente dezvoltă însă un număr de covalențe mai mic. Printr-o extindere (arbitrară) a regulii octetului, combinațiile oxigenate ale acestor elemente mai grele se formulează adesea în conformitate cu această regulă, de exemplu:



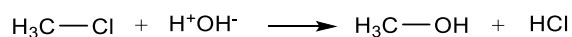
Valabilitatea formulelor de acest fel va fi discutată în alt loc (v. cap. "Combinații, organice ale sulfului").

Regula octetului și a covalenței maxime, deși empirice, au folosit chimiei prin ajutorul mare pe care l-au dat la sistematizarea materialului. O explicație mai riguroasă a fenomenului nu este însă posibilă decât pe baza teoriei cuantice.

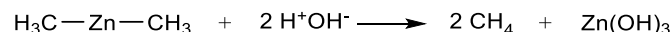
**Polaritatea legăturii covalente. Efectul inductiv.** Numai în moleculele compuse din doi atomi identici, de ex. în Cl-Cl sau în moleculele simetrice ca  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  sau  $\text{HO}-\text{OH}$ , perechea de electroni a covalenței este uniform distribuită între cele două nuclee. Când atomii legați prin covalență sunt diferiți, de ex. În  $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$  sau  $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ , electronii sunt parțial deplasați înspre unul dintre atomi. În primul caz, legătura covalență este nepolară, în cel de-al doilea, polară. Polaritatea moleculei se reprezintă, în formule, prin semnele  $\delta^+$  și  $\delta^-$  sau prin săgeți drepte:



Polaritatea unei legături, într-o moleculă organică, se manifestă între altele prin modul cum decurg reacțiile chimice, de ex. hidroliza unui compus halogenat:

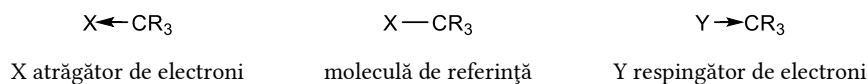


Atomul din molecula compusului inițial, care se unește cu ionul de hidrogen, trebuie să aibă polaritate negativă, iar cel care se unește cu ionul hidroxil, polaritate pozitivă. Reacția inversă, care ar duce la produșii de reacție  $\text{CH}_4$  și  $\text{HOCl}$ , nu a fost observată niciodată. În schimb, dimetil-zincul reacționează cu apa dând metan și hidroxid de zinc:



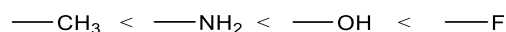
În acest caz grupa metil are polaritate negativă și metalul pozitivă. Polaritatea legăturii se poate evalua cu ajutorul momentului electric al moleculei (v. p. 101).

O deplasare de electroni de felul celei descrise mai sus se numește *efect inductiv* (efect *I*) (G. N. Lewis, R. Robinson, C. K. Ingold, 1923-1933). Sensul efectului inductiv se apreciază în raport cu polarizarea produsă de atomul de hidrogen legat covalent. Se disting atomi sau grupe de atomi *atrăgători de electroni*, adică mai atrăgători decât atomul de hidrogen (efect *-I*) și atomi sau grupe de atomi *respingători de electroni*, adică mai puțin atrăgători decât atomul de hidrogen (efect *+I*):

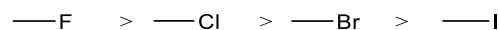


Elementele ai căror atomi sunt atrăgători de electroni se numesc elemente electronegative. Mărimea relativă a efectului atrăgător de electroni a diferitelor elemente poate fi evaluată din considerații electrostatice simple și din locul elementelor în sistemul periodic. Astfel, elementele din aceeași perioadă produc un efect *-I* cu atât mai mare, cu cât numărul lor atomic este mai mare. (Nucleul elementului cu număr atomic mai mare, având sarcina pozitivă mai mare, atrage electronii mai puternic.) Dacă se înlocuiește X, în prima formulă de mai sus, prin una din următoarele grupe,

efectul  $-I$  va crește în ordinea:

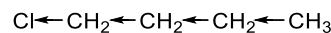


Elementele din *aceeași grupă* a sistemului periodic determină un efect  $-I$  cu atât mai puternic cu cât numărul lor atomic este mai mic. (În cazul acesta, distanța dintre nucleu și electronii de valență crește cu numărul atomic, iar între nucleu și electronii de valență există mai multe straturi interioare de electroni, care “ecranează” atracția exercitată de nucleu asupra electronilor exteriori.) Deci, la elementele din grupa VII a sistemului periodic, efectul  $-I$  va scădea în ordinea:



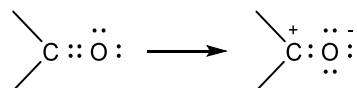
Este ușor de văzut că, dintre toate elementele, fluorul este cel mai puternic atrăgător de electroni; după el urmează oxigenul. Asemenea comparații sunt valabile numai între atomi sau grupe de atomi fără sarcină ionică sau cu sarcină egală. Grupele cu sarcină ionică pozitivă (de ex.  $\text{—NH}_3^+$ ) sunt, firește, mult mai puternic atrăgătoare de electroni decât grupe analoage fără sarcină (de ex. decât grupa  $\text{—NH}_2$ ). Sarcina ionică negativă determină un efect  $+I$ , de ex. la grupa  $\text{—OH}$  (a se compara cu grupa  $\text{—OH}$  care are un efect  $-I$  puternic). Grupele alchil ( $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ - etc.) au efecte  $+I$ .

Efectul inductiv se transmite prin legăturile C-C ale unei catene de carbon, slăbind în intensitate cu cât depărtarea de grupa atrăgătoare de electroni este mai mare:

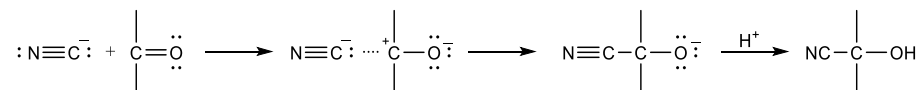


Practic, efectul inductiv nu se mai manifestă dincolo de al treilea sau al patrulea atom de carbon (în catene saturate).

**Deplasări de electroni în legături multiple. Efectul de conjugare.** În molecule care conțin legături duble sau triple este posibilă (în afară de efectul inductiv) și o deplasare de electroni de un alt tip: una din perechile de electroni care compun dubla legătură se deplasează astfel încât să aparțină în întregime unuia dintre atomi. Acesta dobândește un octet complet și o sarcină negativă, iar celălalt atom (cărui îi rămân șase electroni, un “sextet”) are acum o sarcină pozitivă:



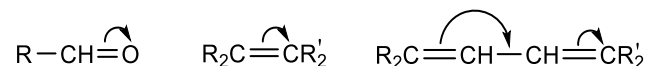
O asemenea *deplasare de electroni* (efect  $E$ ) se produce în cursul unei reacții chimice, sub influența directă a reactantului, de ex. în reacția dintre o aldehydă și acidul cianhidric:



Ionul cian se leagă covalent prin perechea de electroni de la atomul de carbon purtând sarcina negativă. Această pereche de electroni împlinește golul de electroni de la atomul de carbon cu sextet, provenit din grupa  $\text{C=O}$  a aldehydei. Se înțelege astfel pentru ce ionul  $\text{NC}^-$  nu se leagă cumva de atomul de oxigen al acestei grupe, sau nu se leagă prin intermediul atomului său de azot.

Deplasarea de electroni descrisă mai sus se produce numai sub influența, “la cererea”, reactantului, în timpul scurt cât durează reacția chimică între moleculele ce se ciocnesc (deplasare de electroni dinamică,  $E_d$ , sau efect electromer).

Numeroase fapte dovedesc că în moleculele cu duble legături poate exista și o *deplasare de electroni statică* sau permanentă (efect  $E_s$ ). Electronii dublei legături sunt deplasați *parțial* chiar atunci când molecula nu este influențată de un reactant străin. Reactantul poate amplifica deplasarea de electroni care există și în absența sa. Deplasarea de electroni se reprezintă de obicei prin săgeți curbe:



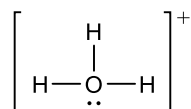
Deplasările de electroni de acest fel sunt mai pronunțate în sistemele conținând două sau mai multe duble legături, orânduite în modul indicat în formula de mai sus (duble legături conjugate). De aceea, această deplasare de electroni se numește *efect de conjugare* (sau *efect mezomer*, p. 72). Deplasările de electroni prin efecte inductive și prin efecte de conjugare sunt de mare importanță pentru înțelegerea comportării chimice a substanțelor organice, după cum se va vedea din cele ce urmează.

**Caracterul specific al compușilor organici.** Proprietățile hidrocarburilor, mult deosebite de ale hidrurilor altor elemente, pot fi în parte înțelese prin prisma teoriei electronice.

În primul rând trebuie accentuat caracterul particular al hidrogenului. Ionul pozitiv de hidrogen, *protonul*, este un simplu nucleu fără electroni. Ionii pozitivi ai celorlalte elemente mai posedă un înveliș de electroni și au, din cauza aceasta, un volum incomparabil mai mare decât protonul. În proton, sarcina pozitivă mare este concentrată într-un volum extrem de mic. Din cauza aceasta, protonul se poate apropia mai mult decât oricare alt ion pozitiv de învelișul de electroni al unui ion negativ, în care poate pătrunde formând astfel o legătură covalentă. Acestui fapt îi este datorită marea tendință a hidrogenului de a se lega covalent.

Protonul nu apare *liber* în niciun fenomen chimic. Energia de ionizare a atomului de hidrogen (energia pentru a separa protonul de electronul său) este atât de mare, încât nici o reacție chimică nu degajă o energie suficientă pentru a libera un proton. (Prin măsurători fizice s-a găsit că energia de ionizare este de 13,5 electron-volți = 312 kcal/mol; energia de ionizare a metalelor este mult mai mică: la sodiu numai 5,4 eV.) Hidrogenul are, pe de altă parte, și o slabă afinitate pentru electroni (energia ce se degajă când un atom se combină cu un electron pentru a forma un ion negativ: 0,7 eV la H; 3,8 eV la Cl). Așa se explică formarea ionului de hidrură, cu stratul K completat, care apare în hidrurile metalice (de ex. în  $\text{Li}^+:\text{H}^-$ ).

În *toate* celelalte combinații ale sale, hidrogenul este legat covalent. Ionul numit de obicei “ion de hidrogen”, din soluțiile apoase, este în realitate combinația coordinativă formată dintr-un proton și o moleculă de apă, *ionul de hidroniu*:



Datorită comportării acestui ion complex, în timpul electrolizei, hidrogenul era considerat înainte ca un element electropozitiv. Proprietățile hidrogenului sunt însă mai degrabă acelea ale unui element foarte slab electronegativ; atunci când este legat covalent, hidrogenul se aseamănă mai mult cu halogenii decât cu metalele.

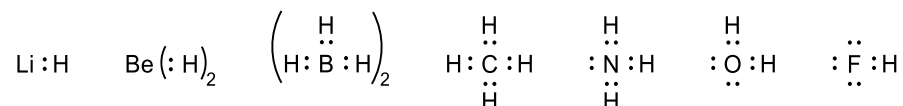
*Carbonul*, ca și hidrogenul, are o tendință extrem de redusă de a forma ioni și, în schimb o tendință foarte mare de a forma covalențe.

Ionul  $C^{4+}$  nu a fost observat până azi și probabil nu poate exista în combinații chimice. Acest ion ar avea numai cei doi electroni ai stratului  $K$ , dar volumul său ar fi mult mai mic decât al atomului de heliu, fiindcă electronii sunt atrași mai tare de sarcina mult mai mare a nucleului de carbon. Volumul mic și sarcina mare a ionului  $C^{4+}$  favorizează, la fel ca în cazul hidrogenului, formarea de covalențe.

Ionul  $C^{4-}$  se întâlnește numai în două carburi metalice ( $CBe_2$  și  $C_3Al_4$ ) care există numai în stare solidă. Acestea reacționează energic cu apa dând  $CH_4$  (și  $HO^-$ ). Ionul  $C^{4-}$  are deci o mare tendință de combinare cu protoni.

Cei patru ioni negativi ai elementelor din perioada 2 au o afinitate pentru protoni descrescând în ordinea:  $C^{4-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $F^-$ . Fluorul, în  $HF$ , se desparte ușor de proton;  $HF$  este un acid relativ tare. Apa este un acid slab, iar  $NH_3$  este un acid încă și mai slab. Carbonul în  $CH_4$  (și în alte hidrocarburi saturate) nu are nici o tendință de a ceda un proton.

Următorul șir de formule reprezintă hidrurile elementelor din perioada 2:



Considerând întâi cele patru hidruri din partea dreaptă, se remarcă enorma creștere a acidității de la  $CH_4$  la  $HF$ . În teoria electronică, aceasta se explică prin faptul că aceste hidruri sunt izoelectronice (moleculele lor conțin același număr de electroni, anume câte 10, întocmai ca neonul), în timp ce sarcina nucleară a atomului central crește de la +6 la carbon, la +9 la fluor. Nucleul atomului central atrage cu atât mai tare electronii săi și respinge cu atât mai tare protonii cu cât sarcina sa pozitivă este mai mare.

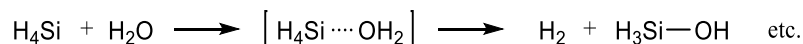
La cele trei hidruri din stânga șirului de mai sus, sarcina nucleară nu mai este suficientă pentru realizarea configurației neonului (borul formează însă ionul de borohidruă,  $BH_4^-$ , cu configurația neonului; acesta ia naștere din  $BH_3$  și  $H^-$  și conține deci o legătură coordinativă). În hidrurile de litiu și de beriliu, atracția nucleului metalic asupra electronilor este atât de slabă, încât electronii rămân atașați de hidrogen, sub formă de ioni de hidruură. Așadar, în hidrurile elementelor marginale ale perioadei 2, polaritatea legăturii este mare dar de semn opus:



Polaritatea este mai mică la hidrurile din grupele VI și II, încă mai mică la hidrurile grupelor V și III, și practic nulă la metan (și la celelalte hidrocarburi). Neutralitatea electrică totală a hidrocarburilor este deci o consecință a poziției centrale a carbonului în perioada 2. Lipsa de polaritate (sau mai exact polaritatea foarte mică) a legăturii C-H este cauza principală a reactivității extrem de mici a hidrocarburilor, în comparație cu a celorlalte hidruri.

Lipsa de polaritate a legăturilor carbonului (împreună cu volumul mic al ionului său pozitiv) explică și extraordinara tendință a atomilor acestui element de a se lega între ei.

În sfârșit, lipsa electronilor neparticipanți explică incapacitatea hidrocarburilor de a funcționa ca donori de electroni, adică lipsa lor de bazicitate. Pe de altă parte, faptul că, în toate combinațiile sale saturate, atomul de carbon funcționează cu covalența sa maximă 4, explică incapacitatea hidrocarburilor de a forma combinații coordinative, în calitate de acceptori de electroni. Siliciul, deși tetravalent în majoritatea combinațiilor sale, poate forma combinații coordinative în care este hexavalent (de ex.  $SiF_6^{2-}$ ). Aceasta explică reactivitatea extrem de mare a silanilor, în comparație cu a hidrocarburilor, de exemplu față de apă:



## 5. TEORIA CUANTICĂ A LEGĂTURILOR CHIMICE

Proprietățile moleculelor și transformările lor chimice sunt determinate de structura lor. La rândul ei, structura moleculelor este rezultatul interacțiunilor reciproce dintre atomi, adică a

*legăturilor chimice* dintre ei. Orice teorie generală a chimiei este deci, în primul rând, o teorie a legăturilor chimice bazată pe proprietățile atomilor.

Teoria clasică a structurii, împreună cu stereochemia care o completează, ne arată metoda pentru stabilirea relațiilor geometrice dintre atomi în molecule. Prin aceasta ea a făcut posibilă sistematizarea imensului material al chimiei, constituind astfel o etapă indispensabilă în dezvoltarea ulterioară. Mai întâi, teoria electronică a dovedit cantitativ și exact natura electrostatică a electrovalenței. Prevederea acestei teorii, cu privire la legătura covalență prin doi electroni (deși s-a dovedit ulterior corectă) este însă prea schematică și rudimentară spre a permite o tratare cantitativă. S-a recunoscut, cu timpul, că legătura covalență este o interacțiune a atomilor prin intermediul electronilor, unică în felul ei, fără analogie în fizica clasică macroscopică. Mecanicii cuantice îi revine meritul de a fi deschis drumul cunoașterii cantitative a fenomenului fizic al covalenței.

**Modelul atomic al teoriei cuantice vechi.** Din faptul că atomii au spectre de linii, adică absorb și emit numai lumină de frecvențe anumite, rezultă că, în atomi, sunt posibile numai anumite *niveluri de energie*; stări cu energie intermediară nu pot exista. Când trece de la un nivel inferior la unul superior, atomul absoarbe energie; când are loc transformarea inversă, atomul emite energie. Fiecare linie din spectru corespunde unei *tranziții* de la un nivel de energie la altul. Diferența de energie,  $\Delta E$ , dintre cele două niveluri de energie ale tranziției este proporțională cu frecvența,  $\nu$ , emisă sau absorbită, conform, relației lui Einstein (în care  $h$ , constanta lui Planck =  $6,626 \cdot 10^{-27}$  erg·s):

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

Din frecvențele spectrului se pot deci calcula energiile diferitelor niveluri, în raport cu nivelul cel mai scăzut, numit starea fundamentală a atomului.

Modelul atomului de hidrogen al lui N. Bohr (1913) constituie prima încercare de a reprezenta cantitativ construcția și mecanismul intern al unui atom, în așa mod încât acest model să dea socoteală de toate faptele experimentale, în special de frecvențele liniilor spectrale emise. Atomul de hidrogen este imaginat ca un sistem solar în miniatură, în care soarele este reprezentat printr-un proton, cu sarcina elementară  $+e$ , iar planeta printr-un electron, cu sarcina elementară  $-e$ , rotindu-se în jurul protonului pe o orbită circulară cu raza  $r$ . Conform legii lui Coulomb, între cele două particule se dezvoltă forța de atracție  $e^2/r^2$ . Electronul este menținut în echilibru, în mișcarea sa pe orbită, de forța centrifugă,  $mv^2/r$ , care trebuie să fie egală cu forța de atracție dintre particule, deci:

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (2)$$

(în această ecuație  $m$  este masa electronului și  $v$  viteza sa). Momentul cantității de mișcare al electronului este  $mvr$  sau, raportat la orbita circulară întreagă,  $2\pi mvr$ .

Un asemenea sistem, comportând o sarcină electrică în mișcare în câmpul altei sarcini, ar trebui conform legilor electrodinamicii clasice să emită radiație, deci să piardă continuu energie. Din cauza aceasta, orbita electronului ar trebui să aibă forma unei spirale, iar după scurtă vreme, electronul ar trebui să cadă pe proton. Pentru a ocoli această dificultate, Bohr a postulat că mișcarea electronului are loc fără radiație pe anumite orbite, pentru care se respectă următoarea condiție cuantică:

$$2\pi mvr = nh \text{ sau } mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad (3)$$

În această ecuație,  $n$  sau *numărul cuantic* este un număr întreg din șirul începând cu unitatea: 1, 2, 3,... . Conform ecuației 3, momentul cantității de mișcare orbitale al electronului nu poate avea decât valorile unui multiplu  $n$  al așa-numitului impuls elementar  $h/2\pi$ . Din ecuația 3 (ridicată la pătrat și) combinată cu 2 se obțin valorile permise ale razei atomului de hidrogen:

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (4)$$

Înlocuind  $n$  cu 1, 2, 3, ..., se obțin razele  $r_1, r_2, r_3, \dots$  ale orbitelor cuantice pe care se poate mișca electronul. Raza orbitei stării fundamentale,  $r_1$  este 0,53 Å iar razele celorlalte orbite se află, față de aceasta, în raportul  $r_1 : r_2 : r_3 = 1 : 4 : 9 = 1 : 2^2 : 3^2$ . Fiecare din orbite corespunde unui nivel de energie, cu atât mai ridicat cu cât raza ei este mai mare. O tranziție între două niveluri corespunde deci unui salt al electronului pe o altă orbită. Saltul pe o orbită cu rază mai mare are loc numai atunci când atomul absoarbe o cantă de energie radiantă corespunzând exact, conform ecuației 1, diferenței de energie,  $\Delta E$ , dintre cele două orbite. La revenire pe orbita inițială, electronul emite o cantă de energie egală cu cea absorbită.

Pe baza modelului lui Bohr, pornindu-se numai de la câteva constante naturale fundamentale, se pot calcula, prin aplicarea unor principii mecanice simple (ce e drept îngrădite cuantic), energiile orbitelor atomului de hidrogen și lungimile de undă ale spectrului său. Valorile obținute coincid cu o uimitoare exactitate cu cele măsurate experimental. Totuși, cu toate perfecționările sale ulterioare, modelul atomic al lui Bohr nu a putut fi extins la atomii cu mai mulți electroni. De asemenea, nu a putut fi aplicat la reprezentarea cantitativă a covalenței.

**Principiul mecanicii cuantice.** Este știut că, la emisie și absorbție, lumina are comportare de particule sau cuante de lumină (fotoni), iar la propagarea în spațiu, de unde. Cunoștințele noastre despre particule și unde decurg din experiențe macroscopice, efectuate asupra unor porțiuni mari de materie. Comportarea acestora este diferită de aceea a particulelor elementare.

Conform mecanicii ondulatorii, particulele elementare, de ex. electronii, protonii etc., au deopotrivă caracter de particule și de unde. Acest caracter dublu de particulă și undă este



exprimat prin următoarea ecuație de echivalență (L. de Broglie, 1924), în care  $\lambda$  este lungimea de undă corespunzând unei particule cu masa  $m$  și viteza  $v$ :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (5)$$

La particule cu masă mare, lungimea de undă  $\lambda$  devine imperceptibil de mică; de aceea, mecanica ondulatorie este fără importanță pentru comportarea corpurilor macroscopice. Electronii în mișcare rapidă au însă, în afară de cunoscutele proprietăți inerente unor particule, și pe acelea ale unor unde, de ex. ei suferă interferențe când străbat prin materie. Primele interferențe electronice au fost observate la raze catodice străbătând cristale de nichel (1927). Importanță practică au însă mai ales interferențele electronilor la trecerea prin gaze (v. p. 59).

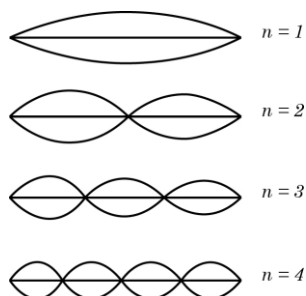
Ca o consecință logică a celor de mai sus, s-a încercat să se explice comportarea electronilor din atomi prin caracterul lor de unde. O comparație cu undele macroscopice, în sisteme mecanice, poate fi de oarecare utilitate. Se știe că undele produse pe suprafața unui lac sau undele sonore în aer se propagă cu amplitudine descrescândă. Într-un sistem limitat, pot însă lua naștere *unde staționare*, cu forme și frecvențe determinate de caracteristicile sistemului. Asemenea unde pot fi produse de ex. într-o coardă de vioară frecată cu arcușul, pe o suprafață circulară de mercur, al cărei centru este atins de coada unui diapazon ce vibrează, sau într-un tub de orgă, în care se mișcă aerul. În toate aceste cazuri iau naștere unde staționare, prin întâlnirea a câte două unde, cu frecvențe și amplitudini egale, reflectate de marginile sistemului.

Într-un asemenea sistem (de ex. într-o coardă întinsă, fixată la capete, sau într-un tub de orgă) se pot produce numai vibrații ale căror lungimi de undă,  $\lambda_n$  depind de lungimea sistemului  $l$ , conform relației:

$$n \lambda_n = 2l \quad (6)$$

în care  $n$  este un număr întreg din șirul  $= 1, 2, 3, \dots$ . Vibrația fundamentală ( $n = 1$ ) și armonicile superioare ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ) se deosebesc prin numărul ventrurilor și al nodurilor, numărul nodurilor unei vibrații de ordinul  $n$  fiind  $n-1$  (fig. 6).

Existența unor unde electronice staționare în atom este sugerată de faptul că electronul, potrivit modelului lui Bohr, se poate mișca numai pe anumite orbite (corespunzând ventrurilor)



și este absent, datorită unui fenomen de interferență, din alte regiuni (corespunzând nodurilor). După teoria generală a mișcării ondulatorii sunt posibile sau "permise" numai orbite egale cu un multiplu de număr întreg al lungimii de undă caracteristică sau *proprie* a sistemului vibratoriu:

Fig. 6. Unde staționare într-o coardă întinsă

$$2\pi r = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (7)$$

lungimea de undă,  $\lambda$ , din această ecuație, fiind aceea determinată prin ecuația 5 a lui de Broglie. Introducând valoarea lui  $\lambda$  din ec. 5 în 7, se ajunge la condiția 3 postulată dar nedovedită a lui Bohr și care astfel apare ca o consecință naturală a mișcării ondulatorii a electronului.

Undele staționare electronice din atomi sunt însă incomparabil mai complicate decât vibrațiile unei coarde, între altele din cauză că sunt tridimensionale. Pentru definirea unei astfel de unde sunt necesare trei numere cuantice.

**Ecuația de undă.** Unda tridimensională într-un atom compus dintr-un proton și un electron poate fi reprezentată (după E. Schrödinger, 1926) printr-o *ecuație de undă*:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (8)$$

În această ecuație, *funcția de undă*  $\psi$  este amplitudinea undei electronice pentru orice punct al spațiului cu coordonatele  $x, y, z$ ;  $E$  este energia totală, iar  $V$  energia potențială  $V = -e^2/r$  a sistemului. Ecuația lui Schrödinger stabilește o relație între energia  $E$  a electronului și funcția de undă  $\psi$ , care definește starea electronului în atom. Mărimea  $\psi^2$  reprezintă probabilitatea ca electronul să fie întâlnit într-un anumit punct, în cursul mișcărilor sale; mărimea  $\psi^2$  este deci o măsură a densității electronice (v. mai departe) într-un anumit punct.

Ecuația lui Schrödinger are proprietatea remarcabilă de a nu putea fi integrată, decât numai pentru anumite valori definite ale energiei totale,  $E$ , numite *valori proprii*. Acestea decurg deci ca o condiție matematică și indică existența unor stări energetice discrete (fără treceri continue între ele) în atom.

Prin integrarea ecuației de undă a atomului de hidrogen pentru diverse valori  $E_n$  ale energiei ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ), se obțin una sau mai multe ecuații reprezentând pe  $\psi$  ca o funcție a coordonatelor. Aceste ecuații se numesc funcții de undă orbitale sau funcții proprii sau numai orbitali.

Pentru  $n = 1$ :

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \quad (9)$$

Pentru  $n = 2$ :

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a} \quad (10)$$

$$\psi_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^5}} r e^{-r/2a} \cos \theta \quad (11)$$

$$\psi_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^5}} r e^{-r/2a} \sin \theta \cos \varphi \quad (12)$$

$$\psi_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^5}} r e^{-r/2a} \sin \theta \sin \varphi \quad (13)$$

În aceste ecuații (obținute prin integrarea unei forme puțin diferite a ec. 8, în care apar coordonate polare în locul coordonatelor rectangulare),  $r$  este distanța de la electron la nucleu,  $\theta$  și  $\varphi$  sunt unghiuri definind poziția în spațiu a dreptei ce unește electronul cu nucleul, iar  $e$  este baza logaritmilor naturali. Mărimea  $a$ , în ecuațiile de mai sus, este egală cu raza orbitei stării fundamentale în modelul lui Bohr ( $= 0,53 \text{ \AA}$ ). Din ecuații rezultă însă că electronul nu este limitat la distanța  $a$  (respectiv  $4a$  pentru  $n=2$ ) de nucleu, dar că el se găsește în majoritatea timpului într-o regiune din jurul acestei distanțe, care este acea valoare a lui  $r$  pentru care funcția de distribuție radială are cea mai mare valoare. Probabilitatea ca electronul să fie găsit dincolo de această regiune este mică și descrește mult cu distanța. Nici viteza electronului nu este constantă; ea variază, ca și distanța, în jurul unei valori medii ce coincide cu viteza electronului în atomul lui Bohr.

Fiecare dintre ecuațiile 9-13 reprezintă câte o stare posibilă a atomului de hidrogen. Sunt deci posibile mai multe stări discrete care se deosebesc prin modul cum variază  $\psi$  de la un punct la altul în spațiul din jurul atomului. Pentru fiecare valoare  $n$ , există  $n^2$  stări  $\psi$  sau orbitali. În cazul atomului de hidrogen, orbitalii cu același  $n$  au aceeași energie (corespund aceluiasi nivel de energie), dar ei se deosebesc prin distribuția lor în spațiu. După cum se vede din ecuații, unghiurile  $\theta$  și  $\varphi$  nu apar în orbitalul cu  $n = 1$  și într-unul din orbitalii cu  $n = 2$ . În acești orbitali, numiți *orbitali s*, valoarea funcției depinde numai de distanța  $r$  a electronului de nucleu și este independentă de direcția în spațiu a dreptei care îi unește. Pentru  $n = 1$  este posibil un singur orbital (1s), reprezentat prin ecuația 9. Pentru  $n = 2$  sunt posibili  $2^2 = 4$  orbitali. Unul dintre ei este un orbital *s* (orbitalul 2s); ceilalți trei, numiți orbitali *2p*, se deosebesc prin simetria lor spațială în modul indicat mai departe. Pentru  $n = 3$ , integrarea ecuației de undă arată existența a  $3^2 = 9$  orbitali, care se deosebesc prin simetria lor spațială și se notează cu 3s (1 orbital), 3p (3 orbitali) și 3d (5 orbitali). Pentru valori mai mari ale lui  $n$  sunt posibile și alte tipuri de orbitali, care se notează cu literele *f* și *g*.

Semnificația fizică a acestor ecuații este aproximativ următoarea. În atomul de hidrogen, în starea fundamentală (1s), electronul se mișcă în jurul nucleului, cu viteză mare,  $v$ , așa încât el se află în majoritatea timpului într-o regiune sferică, situată la distanța medie aproximativă  $a$ , de nucleu. Într-o perioadă de timp destul de lungă pentru a permite un număr mare de circuite ale electronului în jurul atomului, nucleul poate fi considerat ca fiind înconjurat de o sferă de electricitate negativă, *un nor electronic*. Statuarea că valoarea funcției  $\psi^2$  este o măsură a probabilității ca electronul să fie întâlnit într-un anumit punct al spațiului, poate fi înțeleasă astfel: valoarea  $\psi^2$  este proporțională cu numărul ce indică de câte ori electronul revine în punctul considerat, într-un interval de timp destul de lung. La același rezultat s-ar ajunge dacă s-ar considera că sarcina electronului este astfel difuzată în spațiu, încât acea fracție mică a sarcinii, prezentă într-un volum mic  $dV$  din jurul unui punct, este egală cu valoarea  $\psi^2$  în acel punct înmulțită cu  $dV$ .

În starea electronică corespunzând numărului cuantic  $n=1$  sau în orbitalul  $1s$ , densitatea electronică maximă se găsește pe o sferă, cu raza de aprox.  $0,53 \text{ \AA}$ . Cei patru orbitali cu  $n=2$  au fiecare câte o suprafață nodală.

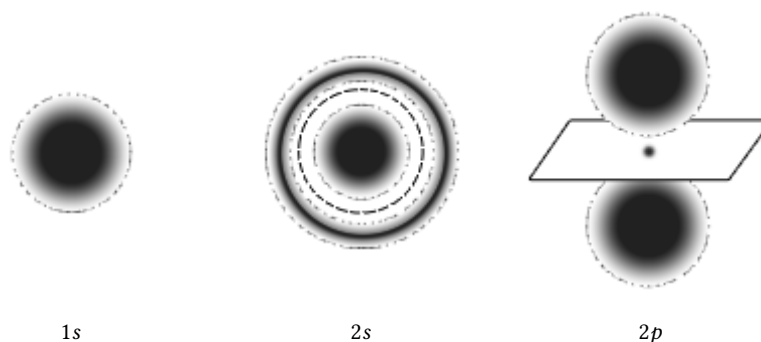


Fig. 7. Densități electronice în stările  $1s$ ,  $2s$  și  $2p$

Orbitalul  $2s$  cu simetrie sferică are o suprafață nodală de asemenea sferică, ce delimitează regiunea de densitate maximă  $2s$  de regiunea  $1s$ . La orbitalii  $2p$ , densitatea electronică este maximă în două regiuni sferice, cu aspectul aproximativ al cifrei 8, situate de o parte și de alta a nucleului atomului. Cei doi lobi ai orbitalului  $p$  sunt separați de planul nodal ce trece prin nucleu și în care densitatea electronică este zero (fig. 7).

Din ecuațiile 11-13 reiese că orbitalii  $2p$  sunt orientați în spațiu, în sensul celor trei axe de coordonate, distingându-se astfel orbitali  $p_x$ ,  $p_y$  și  $p_z$  (fig. 8; orbitalii  $s$  și  $p$  din fig. 8 trebuie imaginați suprapuși sau mai exact întrepătrunși, nucleul atomului fiind situat în originea coordonatelor).

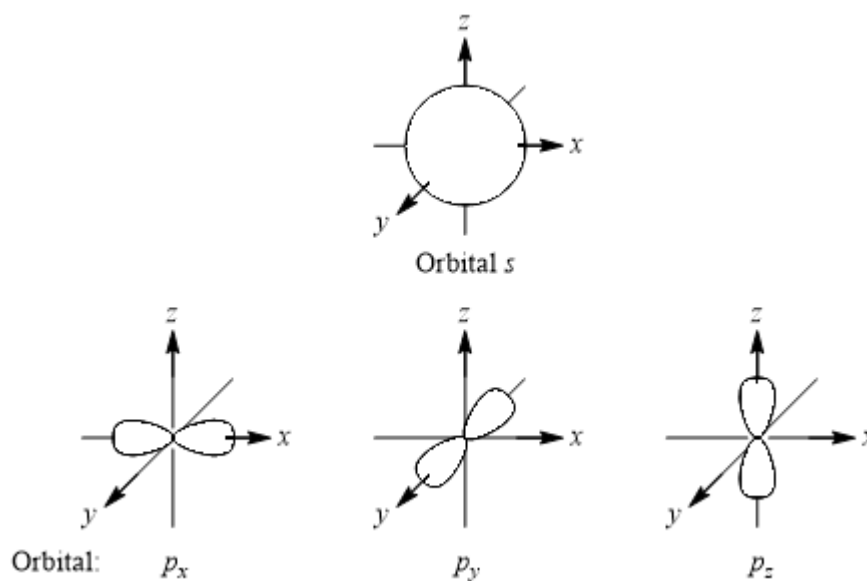


Fig. 8. Reprezentarea schematică a unui orbital  $s$ , cu simetrie sferică, și a trei orbitali  $p$ , a căror orientare este indicată prin trei vectori perpendiculari trecând prin origine

Starea cu număr cuantic  $n = 3$  cuprinde un orbital  $3s$ , trei orbitali  $3p$ , cu distribuții spațiale asemănătoare cu ale orbitalilor  $2s$  și  $2p$ , și 5 orbitali  $3d$ . Orbitalii  $d$  posedă patru lobi, orientați (în cazul unuia dintre ei) în modul indicat în fig. 9. Orbitalii  $d$  ( $3d$ ,  $4d$ , respectiv  $5d$ ) sunt ocupați cu electroni numai în metalele tranzitionale (v. “Compușii organici ai metalelor tranzitionale”).

Reprezentarea orbitalilor atomici, ca în fig. 8, nu este tocmai corectă, deoarece ea sugerează o limită definită a lor, deci o formă precisă a atomului. În realitate există o densitate electronică și în afara volumului definit de aceste contururi, dar probabilitatea găsirii electronului scade mult în această regiune.

În atomul de hidrogen, în starea fundamentală, este ocupat numai orbitalul  $1s$ , de un singur electron. Când atomul trece într-o stare excitată, prin absorbția unei cuante de energie, electronul se mută în orbitalii  $2s$ ,  $2p$  etc. Orbitalii cu număr cuantic  $n > 1$  reprezintă deci numai niște regiuni posibile, la dispoziția electronului, ce se află normal în starea  $n = 1$ . O particularitate a celor patru orbitali cu  $n = 2$ , ai atomului de hidrogen, este aceea că acești orbitali au energie egală, aceasta depinzând numai de numărul cuantic principal. Asemenea stări energetice, de energie egală dar de simetrie diferită, se numesc “degenerate”. În atomul de hidrogen există, în mod similar, nouă stări degenerate cu  $n = 3$ , și 16 stări degenerate cu  $n = 4$ .

Numerele cuantice principale,  $n$ , nu sunt suficiente pentru a caracteriza toate stările electronice posibile ale atomului; de aceea au mai fost introduse alte două. Numărul cuantic azimutal,  $l$ , caracterizează simetria spațială a orbitalilor respectivi (numărul cuantic azimutal  $l$  este egal cu numărul planurilor nodale, ce trec prin nucleul atomic, ale fiecărui orbital). Astfel orbitalii  $s$ , cu repartiție electronică sferică, au  $l = 0$ ; orbitalii  $p$  au  $l = 1$ ; orbitalii  $d$  au  $l = 2$  etc.

Orbitalii cu același număr cuantic principal  $n$  formează împreună un strat. Fiecare strat cuprinde  $n^2$  orbitali. Stratul  $K$  ( $n = 1$ ) cuprinde deci un singur orbital; stratul  $L$  ( $n = 2$ ) cuprinde patru orbitali, stratul  $M$  ( $n = 3$ ) cuprinde nouă orbitali etc. Orbitalii aceluiași strat poartă numere cuantice azimutale  $l$ , cu valorile  $0, 1, 2, \dots$  până la  $n-1$ . Într-un strat pot exista  $2l+1$  orbitali cu un anumit număr cuantic azimutal  $l$ . În afară de aceasta, orbitalii cu altă simetrie decât cea sferică (deci toți orbitalii cu excepția orbitalilor  $s$ ) se mai caracterizează și printr-un număr cuantic magnetic,  $m$ , datorit faptului că electronii ce ocupă acești orbitali posedă un moment magnetic orbital. Orbitalii cu număr cuantic azimutal  $l$  au numere cuantice magnetice ce variază cu câte o unitate între  $-l$  și  $+l$ , după cum se indică în alăturata tabelă. Din această tabelă se poate vedea că fiecare orbital este caracterizat prin trei numere cuantice diferite, ceea ce se exprimă printr-un simbol simplu.

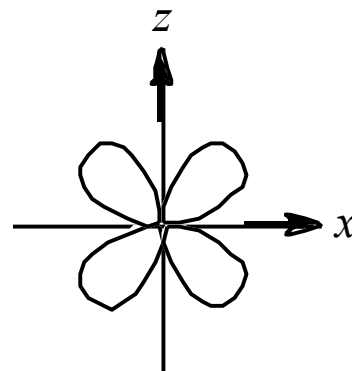


Fig. 9. Un orbital  $d$  ( $d_{xz}$ )

Orbitalii straturilor K, L și M

$n$	1		2			3								
$l$	0	0	1			0	1			2				
$m$	0	0	-1	0	1	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2
Simbol	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	3s	3p <sub>x</sub>	3p <sub>y</sub>	3p <sub>z</sub>	Orbitali 3d <sup>1</sup>				

<sup>1</sup> 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>, 3d<sub>xz</sub>, 3d<sub>yz</sub>, 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, 3d<sub>xy</sub>.

**Orbitali atomici.** Toate considerațiile de mai sus se sprijină pe rezultate exacte, obținute prin integrarea ecuației lui Schrödinger pentru atomul de hidrogen. La atomii următori din sistemul periodic, ecuațiile de undă similare nu au putut fi integrate. Dificultățile întâmpinate se datoresc respingerii electrostatice dintre electroni, care modifică energia potențială a sistemului, și necesității de a introduce trei coordonate pentru fiecare electron, complicând astfel excesiv ecuația de undă. De aceea a fost necesar să se recurgă la aproximații matematice, care în unele cazuri au dus la rezultate importante. Alteori s-au putut trage numai unele concluzii calitative, căutându-se confirmarea lor pe cale experimentală. S-a ajuns astfel la cunoașterea construcției straturilor de electroni ale atomilor.

Un rezultat calitativ, dar important, este acela că stările electronice sau orbitalii atomilor cu mai mulți electroni sunt la fel constituite și divizate în straturi și la fel caracterizate prin numere cuantice principale, azimutale și magnetice, ca orbitalii atomului de hidrogen. Deosebirea constă în aceea că, orbitalii superiori, care la hidrogen nu joacă un rol decât în stările excitate, sunt, la atomii mai grei, ocupați cu electroni chiar în starea fundamentală. Prin aceasta, dimensiunile și energiile diferiților orbitali sunt altele decât la atomul de hidrogen, dar numărul și simetria lor rămân aceleași. La atomii mai grei, spre deosebire de atomul de hidrogen, orbitalii cu același număr cuantic principal nu au energie egală; orbitalii 2p au energie puțin mai mare decât orbitalii 2s și deci sunt mai puțin stabili decât aceștia; de asemenea orbitalii 3p au energie mai mare decât 3s și orbitalii 3d decât 3p etc.

Ocuparea progresivă a orbitalilor cu electroni este determinată, după cum se știe, de numărul de sarcini pozitive ale nucleului și are drept urmare formarea elementelor sistemului periodic.

Ocuparea orbitalilor atomilor cu electroni decurge după anumite reguli. În primul rând, un orbital nu poate fi ocupat decât de maximum doi electroni. Acești doi electroni trebuie să posede spin opus (*principiul de excludere* al lui Pauli, 1925). Se numește *spin*, proprietatea electronilor de a se orienta într-un câmp magnetic exterior, semn că posedă un moment magnetic. Electronii se pot orienta fie în același sens cu câmpul, fie în sens opus. Doi electroni pot ocupa același orbital

numai dacă au spin opus. În modul acesta, momentele magnetice ale electronilor se compensează ( $\uparrow\downarrow$ ). Se vorbește de *electroni cuplați* sau împerecheați.

După cum se va arăta în alt loc, atomii, ionii sau moleculele în care toți electronii sunt cuplați doi câte doi, cu spin opus, sunt diamagnetice; dimpotrivă, prezența unui electron singur (necuplat) într-un orbital (sau mai multor asemenea electroni în orbitali diferiți) determină paramagnetism. Cei doi electroni cuplați ce ocupă un orbital se caracterizează prin numere cuantice de spin diferite:  $s = +\frac{1}{2}$  și  $-\frac{1}{2}$ .

La atomii cu mai mulți electroni, se ocupă întâi orbitalii cu energia cea mai scăzută, apoi ocuparea continuă în modul cel mai simetric posibil, fiindcă astfel rezultă sistemele cele mai stabile. Când sunt disponibili mai mulți orbitali de energie egală (orbitali cu același număr cuantic azimutal  $l$ ), fiecare din ei se ocupă cu câte un electron; abia după aceea intră și al doilea electron (*regula lui Hund*, 1928). În figura 10 se arată ocuparea succesivă a orbitalilor cu electroni, la primele zece elemente ale sistemului periodic, cele mai importante pentru chimia organică.













































	Stratul K	Stratul L			
	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
H					
He					
Li					
Be					
B					
C					
N					
O					
Fe					
Ne					
					
	Dublet	Octet			

Fig. 10. Ocuparea orbitalilor cu electroni la atomii simpli

Fiecare cerc reprezintă un orbital. Orbitalii 2p sunt mai bogați în energie decât orbitalii 2s.

**Legătura covalentă. Orbitali de legătură.** Să presupunem doi atomi de hidrogen, A și B, fiecare compus dintr-un proton și un electron ocupând orbitalul 1s. Atomii sunt situați, la început,

la mare distanță unul de altul; sistemele lor electronice, încă „neperturbate”, pot fi reprezentate prin funcțiile de undă  $\psi_A$  și  $\psi_B$ . După cum s-a arătat mai sus, norii electronici ai atomilor nu posedă limite nete spre exterior. Când cei doi atomi se apropie unul de altul, electronul atomului A este atras și de nucleul B, iar electronul atomului B este atras și de nucleul A. Norii electronici ai celor doi atomi se întrepătrund. Când cele două nuclee se află la o anumită distanță (distanța normală din molecula  $H_2$ ) întrepătrunderea este atât de avansată încât devine imposibil să se mai deosebească electronul atomului A de al atomului B. Prin întrepătrunderea norilor de electroni cei doi orbitali  $\psi_A$  și  $\psi_B$  își pierd individualitatea, iar între cele două nuclee ia naștere *un orbital molecular*. Acest orbital de tip nou se deosebește de orbitalii atomici, în primul rând, prin aceea că are două nuclee. Densitatea norului electronic comun are o valoare diferită de zero în regiunea dintre cele două nuclee. Ca și orbitalii atomici, orbitalul molecular poate fi ocupat numai de doi electroni cu spin opus. Energia sistemului astfel format este mai mică decât suma energiilor celor doi atomi separați; molecula  $H_2$  este mai stabilă decât atomii separați.

Mecanica cuantică își pune problema ca, pornind de la funcțiile de undă ale atomilor  $\psi_A$  și  $\psi_B$ , să găsească funcția de undă a orbitalului molecular. Pornind de la aceasta, apare posibil să se calculeze o serie de proprietăți fizice ale moleculei, de ex. energia de legătură, distanța internucleară, frecvențele spectrului și să se prevadă proprietățile chimice, ca posibilitatea combinării cu alți atomi etc. Cum toate aceste proprietăți pot fi determinate și experimental, găsirea prin calcul mecanic cuantic a valorilor exacte constituie o verificare a teoriei. Prin extindere sunt de sperat apoi și obținerea de cunoștințe noi, privind natura legăturilor covalente, precum și structura și energia moleculelor.

Deși obiectivele acestea nu au fost atinse decât în parte, rezultatele obținute până acum pot fi considerate de importanță fundamentală pentru chimie, în urma acestor cercetări, legătura covalentă apare ca o interacțiune a doi electroni în câmpul a două nuclee. Această interacțiune este diferită de acțiunea altor forțe fizice cunoscute și este datorată naturii ondulatorii a electronilor.

Verificarea de care s-a vorbit mai sus a putut fi realizată în cazul unor molecule foarte simple, cum sunt molecula-ion  $H_2^+$  și molecula  $H_2$ . Prima ia naștere în cursul descărcărilor electrice în hidrogen gazos, prin pierderea unui electron dintr-o moleculă, și este deci constituită din două nuclee împreunate printr-un singur electron. Calculul (efectuat prin metoda legăturilor de valență) a dus la distanța internucleară de 1,06 Å și la energia de legătură de 61 kcal/mol, în concordanță cu valorile determinate experimental. Calcule similare efectuate asupra moleculei  $H_2$  au condus la început la valori mai puțin concordante (W. Heitler și F. London, 1927), reușindu-se mai târziu, prin luarea în considerație și a altor factori, să se obțină valoarea corectă a energiei de legătură și a altor constante fizice ale moleculei (James și Coolidge, 1933).

Tratarea aceasta teoretică oferă pentru prima oară o interpretare fizică cantitativă a legăturii covalente. Faptul că un atom de hidrogen se combină cu un singur alt atom de hidrogen și nu mai



atrage, ci chiar respinge un al treilea atom, cu alte cuvinte *saturația* moleculei în urma formării legăturii covalente este un fenomen (deși familiar chimiștilor) necunoscut de fizica clasică și explicabil numai prin mecanica cuantică. (Electrovalența este de natură cu totul diferită. Energia care se degajă când se împreunează doi ioni  $\text{Na}^+$  cu doi ioni  $\text{Cl}^-$  este cu circa 30% mai mare decât suma energiilor de formare a două perechi de ioni  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  izolați; energia crește apoi cu cât se adaugă mai mulți ioni la rețeaua cristalină în curs de creștere, a cristalului de  $\text{NaCl}$ .)

**Metode de calcul aproximativ.** După cum s-a arătat mai sus, ecuația de undă nu a putut fi rezolvată exact pentru atomii cu mai mulți electroni. Problema este mult mai grea încă la molecule. De aceea s-a recurs la metode de calcul prin aproximație. În cursul timpului s-au dezvoltat două asemenea metode, numite *teoria orbitalilor moleculari* și *teoria legăturilor de valență*. Deși ambele recurg la simplificări sau la artificii de calcul excesive, rezultatele lor coincid în linii largi.

*Metoda orbitalilor moleculari* (inițiată de F. Hund; dezvoltată de R. S. Mulliken, 1928; J. E. Lenard-Jones, 1929; E. Hückel, 1931) admite pentru cei doi electroni un orbital molecular comun, înglobând ambele nuclee. Simplificarea constă în ipoteza că, în cazul unei molecule A-B, când un electron trece pe lângă nucleul A el urmează orbitalul atomic al acestuia, cu funcția de undă respectivă,  $\psi_A$ , și la fel, când se află în vecinătatea nucleului B, el se adaptează orbitalului acestui atom cu funcția  $\psi_B$ . Funcția orbitalului molecular rezultă din “combinarea liniară a orbitalilor atomici”:

$$\psi_{AB} = C_A \psi_A + C_B \psi_B$$

ca și  $C_B$  sunt niște parametri astfel aleși încât energia, calculată din funcția  $\psi_{AB}$ , să aibă o valoare minimă. Dezvoltarea matematică pentru molecula  $\text{H}_2$  duce la două soluții, reprezentând două stări energetice diferite ale moleculei, una de energie joasă, alta de energie înaltă. Prima este o stare de atracție și a fost numită *orbital de legătură*, iar cea de-a doua, o stare de respingere și a fost numită *orbital de antilegătură*. În starea normală (fundamentală) a moleculei, numai orbitalul de legătură este ocupat cu electroni.

În figura 11 este reprezentată variația energiei potențiale a doi atomi de hidrogen, în funcție de distanța internucleară. Curba inferioară reprezintă starea de legătură și cea superioară starea de antilegătură. Punctul minim al curbei inferioare corespunde distanței interatomice a moleculei  $\text{H}_2$  în starea fundamentală. Apropierea nucleelor (prin compresiune) duce imediat la o creștere enormă a energiei sistemului. De asemenea, energia crește când atomii se depărtează. Curba superioară are pe toată întinderea ei energie mai mare decât cea inferioară și nu prezintă un minim; în această stare atomii nu se atrag. Figura 12 înfățișează orbitalii de legătură și de antilegătură ai moleculei de hidrogen. Se observă concentrarea de electroni între nuclee în orbitalul de legătură. Figura 12 mai scoate în evidență și o altă proprietate a legăturii covalente: simetria de rotație (de sferoid) în raport cu axa ce trece prin cele două nuclee.

*Metoda legăturilor de valență* (inițiată de W. Heitler și F. London, 1927; dezvoltată de J. K. Slater, L. Pauling, 1931) se bazează pe un principiu diferit.

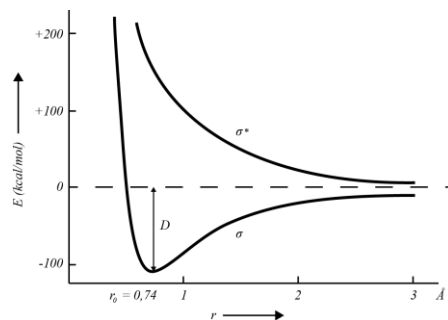


Fig. 11. Curbe de energie potențială în raport cu distanța interatomică în molecula  $H_2$ . Curba  $\sigma$  reprezintă starea de legătură, iar curba  $\sigma^*$  starea de antilegătură ( $D$  = energia de disociere).

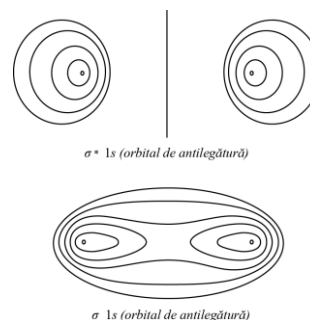


Fig. 11. Orbitalii de legătură și antilegătură ai moleculei  $H_2$ . Curbele reprezintă secțiuni prin suprafețele de densitate electronică constantă  $\psi^2$ , din jurul nucleelor.

După cum s-a arătat mai sus, la formarea unei legături între atomii A și B, nu mai este posibilă deosebirea între electronul I, aparținând atomului A și electronul II, aparținând atomului B (se produce “degenerare prin schimb”). O asemenea situație nu poate fi reprezentată printr-o singură formulă, ci pentru aceasta sunt necesare două (sau mai multe) așa-numite structuri canonice sau structuri de valență sau *structuri limită*, de ex.1 și 2:

$$(1) \text{ AI BII } \text{ și } (2) \text{ AII BI}$$

La baza acestor considerații stă concepția că starea reală a moleculei nu este corect reprezentată nici prin 1 nici prin 2, ci este o stare intermediară între acestea. Stărilor 1 și 2 le corespund două funcții,  $\psi_1$  și  $\psi_2$ , egale fiecare cu produsul funcțiilor de undă atomice respective:

$$\psi_1 = \psi_A^I \cdot \psi_B^{II} \text{ și } \psi_2 = \psi_A^{II} \cdot \psi_B^I$$

Funcțiile de undă  $\psi_1$  și  $\psi_2$  ale celor două structuri limită, combinate liniar dau funcția  $\psi_0$  a moleculei reale:

$$\psi_0 = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

În cazul moleculei de hidrogen, calculul duce, la fel ca metoda orbitalilor moleculari, la concluzia existenței a două stări electronice, una săracă în energie, prin care se realizează legătură, alta bogată în energie, care nu contribuie la legătură.

La aplicarea metodei legăturilor de valență este necesar să domnească deplină claritate asupra faptului că funcțiile de undă, corespunzând structurilor limită, nu au existență reală, ci sunt numai niște creații fictive folosite în calcul. S-a presupus, în stadiul incipient al acestei teorii, că între sistemele electronice corespunzând funcțiilor  $\psi_1$  și  $\psi_2$  se produce o interacțiune fizică, numită rezonanță, care ar fi cauza forțelor de atracție ce determină legătura covalentă. S-a considerat ca pledând în sprijinul acestei concepții faptul că două pendule pot fi cuplate mecanic astfel încât să rezulte două frecvențe, una mai bogată și alta mai săracă în energie decât frecvența pendulelor necuplate. Analogii similare, foarte sugestive, au fost găsite apoi cu unele circuite electrice oscilante. Aceste comparații pot conduce la părerea greșită că legătura covalentă este rezultatul unei oscilații a electronului între cele două stări electronice reprezentate prin structurile limită. Cum structurile limită nu există în realitate, nu pot exista interacțiuni de niciun fel între ele, iar “rezonanța” electronului în moleculă nu este un fenomen fizic. Nu există o “contribuție a structurilor

limită la starea reală a moleculei”. Singurele forțe fizice ce acționează în atomi și molecule sunt atracțiile și respingerile electrostatice dintre nuclee și electroni, conducând la caracterul ondulatoriu particular al mișcării electronilor, schițat în paginile precedente. Deși nu au existență reală, structurile limită sunt însă utile ca artificii de calcul și ca mijloace grafice pentru descrierea moleculelor. Asupra acestui aspect formal al problemei vom reveni în alt loc (p. 77).

**Covalența elementelor.** După cum s-a arătat mai sus, o covalență ia naștere prin întrepătrunderea a doi orbitali, câte unul al fiecărui atom. Orbitalii de legătură astfel formați sunt ocupați de câte doi electroni cu spin opus. Atomii au tendința să utilizeze, la formarea de covalențe, cât mai mulți din orbitalii lor, să dea naștere cât mai multor covalențe. Cu cât sunt ocupați cu electroni mai mulți orbitali, cu atât sistemul devine mai stabil. Tendința aceasta a atomilor întâmpină însă o restricție: atomii nu pot utiliza orbitali, pentru a forma o covalență, decât atunci când energiile lor nu sunt prea diferite. De aceea, de obicei sunt utilizați pentru formare de covalențe numai orbitali aparținând aceluiași strat, căci aceștia diferă numai puțin în ceea ce privește energia. (Numai unele metale grele utilizează, la formarea de complecși, orbitali din straturi diferite, dar numai când aceștia au energii aproape egale.)

Hidrogenul posedă, în stratul  $K$ , un singur orbital,  $1s$ , și formează o singură legătură. În heliu, stratul  $K$  este ocupat complet. Pentru a forma o combinație, de ex. cu doi atomi de hidrogen, ar trebui ca unul din electroni să fie înălțat în stratul  $L$ . Energia consumată pentru aceasta este prea mare spre a fi acoperită de energia câștigată prin formarea celor doi orbitali moleculari noi. De aceea, heliul nu se combină cu hidrogenul și cu nici un alt element.

Trecând la elementele din perioada a doua, se constată că litiul posedă în orbitalul  $1s$  doi electroni care nu pot contribui la formarea de covalențe, din aceleași motive ca în cazul heliului, și un singur electron în orbitalul  $2s$  (fig. 10). În consecință litiul poate forma o singură legătură covalentă. Beriliul care posedă doi electroni, în orbitalul  $2s$ , formează două covalențe. Pentru aceasta unul din electroni trebuie să treacă într-un orbital  $2p$ , ceea ce necesită un consum de energie; se produce o așa-numită “promovare” a electronului. Promovarea are loc firește numai odată cu formarea covalenței și este determinată de aceasta. O situație similară se întâlnește la carbon: la formarea covalențelor, electronii localizați la atomul liber în orbitalul  $2s$  și în doi orbitali  $2p$  se repartizează câte unul în fiecare din cei patru orbitali. Energia de promovare consumată pentru aceasta este apreciată la 60-70 kcal/mol.

La litiu, beriliu și bor numărul covalențelor posibile este limitat de numărul electronilor de valență (elemente deficiente în electroni). La azot, oxigen și fluor se recunoaște o limitare similară datorită excesului de electroni. Atomii de azot, oxigen și fluor dispun numai de trei, doi, respectiv un singur orbital spre a forma covalențe; în schimb, în moleculele formate apar una, două, respectiv trei perechi de electroni neparticipanți. În neon, s-ar putea spune că toți electronii stratului  $L$  sunt neparticipanți. Pentru formarea de covalențe ar putea fi utilizați numai orbitali ai stratului  $M$ , dar energia necesară pentru a ridica un electron din stratul  $L$  în stratul  $M$  este prohibitiv de mare.

Prin cele de mai sus, regulile empirice ale dubletului și octetului de electroni (p. 46) capătă o explicație mecanic cuantică simplă. Hidrogenul nu poate fi deci decât monocovalent, iar elementele între Li și F, maximum tetracovalente. Elementele perioadelor următoare pot însă forma un număr mai mare de covalențe, deoarece pot utiliza orbitali  $d$ . Astfel, spre deosebire de azot, fosforul formează două combinații cu clorul: în  $\text{PCl}_3$  sunt utilizați, la formarea de covalențe, numai orbitalii  $3s$  și  $3p$ ; în  $\text{PCl}_5$  mai sunt implicați și orbitali  $3d$ .

**Hibridizare.** Un orbital de legătură este cu atât mai stabil (la formarea sa se degajă o energie cu atât mai mare) cu cât întrepătrunderea orbitalilor atomici din care este format are loc pe o porțiune mai întinsă (*principiul întrepătrunderii maxime a orbitalilor*).

Drept măsură a gradului de întrepătrundere a orbitalilor atomici la formarea legăturii covalente servește (după Mulliken) *integrala de întrepătrundere*,  $S = \int \psi_A \cdot \psi_B dV$ , adică o mărime care însumează produsul funcțiilor de undă ale celor doi atomi A și B ce se combină, pentru toate elementele de volum  $dV$ . Integralele de întrepătrundere sunt folosite în calculele pentru determinarea energiilor legăturilor dintre atomi.

După cum s-a arătat înainte, cei trei orbitali atomici  $p$  determină în atom direcții de densitate electronică maximă, formând între ele unghiuri de  $90^\circ$ . Ar fi deci de așteptat ca unghiurile de valență la combinațiile atomilor bi- și trivalenți să fie de  $90^\circ$ . Această prevedere se verifică la unele elemente mai grele (v. mai departe), nu însă la elementele din perioada a doua. Cauza acestei comportări a fost găsită în tendința de întrepătrundere maximă a orbitalilor atomici la trecerea în orbitali de legătură. Astfel, la atomul de carbon, orbitalul  $s$  se contopește cu cei trei orbitali  $p$ , formând patru *orbitali hibridi* identici, cu energie egală între ei (L. Pauling, J. C. Slater, 1931). Acești orbitali hibridi sunt mai extinși în spațiu decât orbitalii  $p$ ,

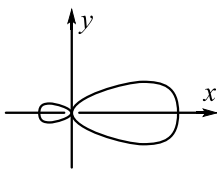


Fig. 13. Un orbital  
hibridizat  $sp^3$

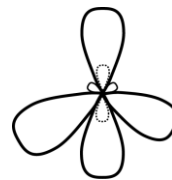


Fig. 14. Orientarea tetraedrică a orbitalilor  
hibridizați  $sp^3$

oferind posibilități mai mari de întrepătrundere decât aceștia (fig. 13), ceea ce duce la o degajare mai mare de energie, deci la formarea unor legături mai stabile. Orbitalii hibridizați de acest tip, compuși dintr-un orbital  $s$  și trei orbitali  $p$  (orbitali  $sp^3$ ), sunt distribuiți în modul cel mai uniform posibil în spațiu, formând între ei unghiuri de  $109^\circ 28'$  (fig. 14). Aceasta constituie baza teoretică, mecanic cuantică, a configurației tetraedrice a atomului de carbon, de mult cunoscută pe cale empirică (p. 18). Din calcul mai reiese că legăturile formate de acești orbitali (legături  $\sigma$ ) au,

întocmai ca și legătura din molecula de hidrogen, o simetrie de rotație perfectă, ceea ce explică *rotația liberă* observată încă de mult în stereochemie (p. 18).

Hibridizare  $sp^3$  se întâlnește la toți compușii elementelor din perioada a doua, în stare tetravalentă, de ex., în afară de compușii saturați ai carbonului, în combinații ca  $BH_4^-$ ,  $NR_4^+$  etc. La compușii cu perechi de electroni neparticipanți, cum sunt  $H_2O$  și  $NH_3$ , unghiurile de valență apropiate de unghiul tetraedric ( $104^\circ$  și  $107^\circ$ ) denotă de asemenea o hibridizare considerabilă a legăturilor O–H și N–H. (Molecula amoniacului are forma unei piramide turtite, cu atomul de azot în vârf.) La elementele din perioadele următoare, hibridizarea joacă un rol din ce în ce mai mic sau chiar nu se produce, după cum se vede din unghiurile de valență, variind între  $90^\circ$  și  $92^\circ$ , ale următoarelor hidruri:  $SH_2$ ,  $SeH_2$ ,  $PH_2$  ( $93^\circ 50'$ ),  $AsH_3$ ,  $SbH_3$ .

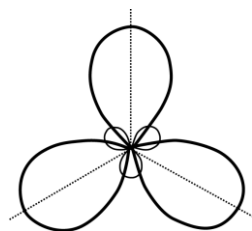


Fig. 15. Hibridizare  $sp^2$ .

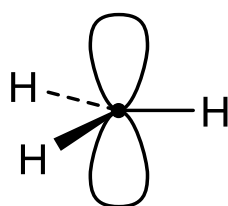
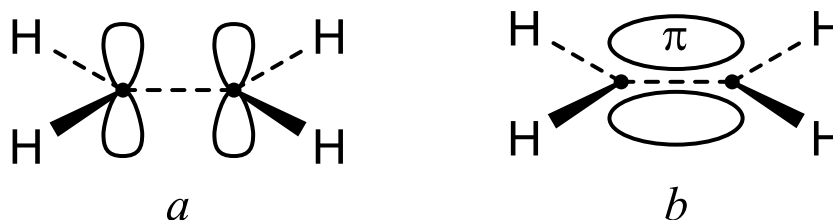


Fig. 16. Orbitali de legătură ( $\sigma$ ) și orbitalul  $p$  neocupat din  $BH_3$ . Aceeași schemă reprezintă și radicalul liber  $CH_3$ , în care orbitalul  $p$  este parțial ocupat cu un electron.

Un tip diferit de hibridizare apare la compușii borului trivalent. Acest atom posedă trei electroni în stratul de valență, care, la combinarea cu alți atomi, se repartizează într-un orbital  $s$  și doi orbitali  $p$ , formând trei orbitali hibridizați  $sp^2$ . Aceștia sunt situați în *același plan* și formează între ei unghiuri de  $120^\circ$ , cu atomul de bor în centru (fig. 15). Orbitalul  $p$  (nereprezentat în fig. 15) rămas vacant (și de aceea nehibridizat) este orientat perpendicular pe planul orbitalilor hibridizați, deasupra și dedesubtul atomului de bor (fig. 16).

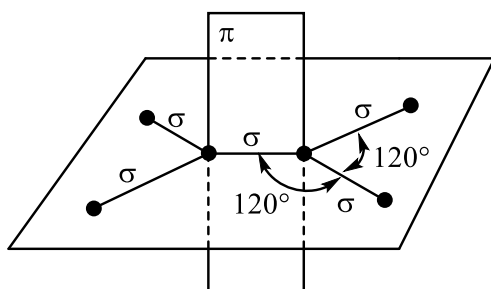
Hibridizare  $sp^2$ , de tipul acesta, se întâlnește și în radicalii liberi, de ex. În radicalul liber metil,  $CH_3$ . Ca și la hidrura de bor, atomul de carbon și cei trei atomi de hidrogen, uniți prin legături  $\sigma$ , sunt situați în același plan, iar electronul impar, caracteristic pentru starea de radical, este localizat în orbitalul  $p$ , proeminent de ambele părți ale planului legăturilor  $\sigma$ .

Fig. 17. Legături  $\sigma$  și  $\pi$  în molecula etenei

**Legături multiple.** O dublă legătură într-o moleculă cum este etena  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , rezultă, după teoria mecanic cuantică, din împreunarea a doi atomi de carbon cu hibridizare  $sp^2$ , similari celor dintr-un radical liber. Cât timp acești atomi se află la distanță mare unul de altul, repartiția electronilor corespunde aceleia din fig. 17a; când ei se găsesc la distanța atomilor de carbon din etenă, cei doi orbitali  $p$  se întrepătrund și formează doi orbitali moleculari noi, comuni ambilor atomi, unul de energie joasă (orbital de legătură, singurul reprezentat în fig. 17b), celălalt de energie înaltă (orbital de antilegătură) (E. Hückel, 1930).

Numai orbitalul de energie joasă este ocupat de doi electroni cu spin opus, formând astfel o legătură nouă, numită *legătură  $\pi$* , diferită prin simetria și energia ei de cealaltă legătură dintre atomii de carbon, care este o legătură  $\sigma$  (de același tip ca legăturile simple C-C și C-H). Densitatea de electroni maximă a legăturii  $\pi$  se află într-un plan perpendicular pe planul legăturilor  $\sigma$  dintre cei șase atomi ai moleculei și ea este zero în planul acestor atomi (fig. 18). Planul legăturilor  $\sigma$  coincide cu planul nodal al orbitalului legăturii  $\pi$ .

Întrepătrunderea orbitalilor  $p$  nehibridizați ai celor doi atomi de carbon este maximă, deci energia moleculei este minimă și prin urmare legătura  $\pi$  rezultată este cea mai puternică, atunci când acești orbitali au orientare paralelă. Aceasta obligă cei șase atomi ai moleculei să adopte configurație coplanară, suprimând rotația liberă din jurul legăturii C=C. Acest rezultat coincide întocmai cu una din concluziile fundamentale ale stereochemiei clasice (p. 30). Pentru a roti cele două grupe  $\text{CH}_2$ , una în raport cu cealaltă, este necesar să se devieze cei doi orbitali  $p$  din poziția lor coplanară, și deci să se decupleze electronii legăturii  $\pi$ . Pentru aceasta este necesar un consum de energie; orice altă configurație decât cea coplanară este mai bogată în energie decât aceasta.

Fig. 18. Planul orbitalului molecular al legăturii  $\pi$ , perpendicular pe planul legăturilor  $\sigma$  din molecula etenei.

Teoria lui Hückel prevede că atomii de carbon ce compun dubla legătură prezintă hibridizare

$sp^2$  trigonală; în consecință unghiurile dintre legăturile  $\sigma$  trebuie să fie de  $120^\circ$ . Măsurarea distanțelor interatomice la etenă confirmă această valoare (v. p. 89).

Cele două legături de natură diferită ce compun legătura dublă  $C=C$  au energii inegale. Din tabela energiilor de legătură (p. 134) se vede că legătura simplă  $C-C$  are o energie de legătură de 81 kcal, iar legătura dublă  $C=C$  de 146 kcal. Dacă admitem că legătura  $\sigma$  păstrează aceeași valoare în legătura dublă ca în legătura simplă, atunci energia legăturii  $\pi$  ar fi de 65 kcal/mol. O serie de proprietăți fizice și chimice confirmă această evaluare calitativă. Electronii  $\pi$  fiind legați mai puțin strâns, ei sunt mai mobili. Studiul spectrelor în ultraviolet arată că excitarea electronilor  $\pi$  necesită energii mult mai mici decât a electronilor  $\sigma$  (v. vol. II). Electronii  $\pi$  iau parte mult mai ușor la reacții chimice decât electronii  $\sigma$  ai legăturilor simple.

În molecula acetilenei,  $H-C\equiv C-H$ , cele două legături ale fiecărui atom de carbon iau naștere prin hibridizarea unui orbital atomic  $s$ , cu un singur orbital  $p$  (hibridizare  $sp$ ). Aceasta duce la o configurație liniară, cu cei patru atomi ai moleculei situați pe o dreaptă, ca în fig. 19. Tripla legătură este compusă dintr-o legătură  $\sigma$  și două legături  $\pi$ , ale căror nori electronici sunt situați în două planuri perpendiculare (fig. 20).

Din cauza hibridizării  $sp$ , atomii de carbon sunt mai apropiați în acetilenă decât în etenă; de aceea, și din cauza simetriei mai mari a norului electronilor  $\pi$ , acești electroni sunt legați mai strâns, sunt mai puțin mobili, decât electronii  $\pi$  din etenă.

Pot forma legături duble, prin întrepătrundere laterală a unor orbitali  $p$ , în modul arătat mai sus, numai atomii C, N, O și halogenii; atomii S și P, precum și Cl, Br, I mai formează și duble legături de un tip special, prin participarea de orbitali  $d$ . Nu pot forma duble legături atomii Si, As, Sb, Te etc. Aceasta este una din cauzele pentru care chimia carbonului este atât de deosebită, de exemplu, de cea a siliciului.



Fig. 19. Orbitali hibridizați  $sp$ , a doi atomi de carbon, în starea premergătoare formării triplei legături, și a legăturilor  $C-H$ .

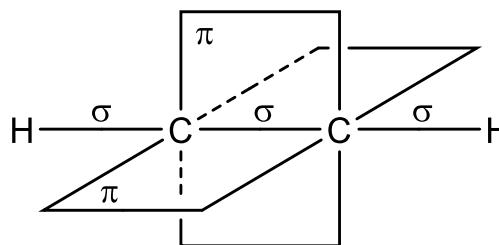
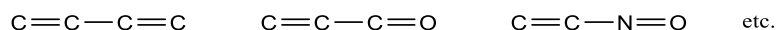
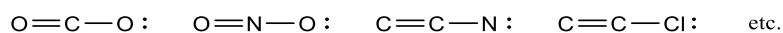


Fig. 20. Planurile celor două legături  $\pi$  din molecula acetilenei.

**Sisteme conjugate.** Se numesc *conjugate* sistemele compuse din două sau mai multe duble legături, între atomi de carbon sau alți atomi (heteroatomi) vecini, de forma:



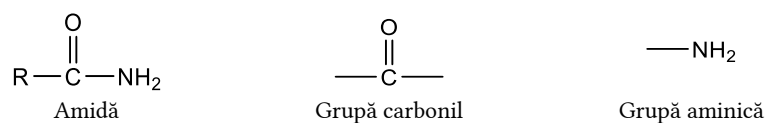
Comportare asemănătoare cu aceea a sistemelor de duble legături conjugate a fost observată la sisteme în care o dublă legătură se învecinează cu un atom posedând o pereche de electroni neparticipanți, ca de exemplu:



În primul caz este vorba, în mod evident, de o interacțiune între electronii  $\pi$  ai celor două duble legături vecine (*conjugare  $\pi - \pi$* ), în cel de-al doilea, de o interacțiune între electronii  $\pi$  ai dublei legături și electronii neparticipanți (presupuși ocupând un orbital  $p$ ) ai heteroatomului vecin (*conjugare  $p - \pi$* ).

Moleculele cu duble legături conjugate se deosebesc uneori mult de cele neconjugate, prin proprietățile lor fizice și comportarea lor chimică. Multe dintre proprietățile fizice ale moleculelor neconjugate se pot calcula aditiv din constante ale atomilor sau legăturilor componente. Printre aceste *proprietăți*, așa-numite *aditive*, se numără: distanțele interatomice, refracțiile moleculare, volumele moleculare, căldurile de ardere, energiile de formare etc., după cum se va arăta în capitolul următor. La moleculele conținând duble legături conjugate, proprietățile fizice de acest tip se abat (uneori considerabil) de la valorile calculate aditiv. Îndeosebi este important faptul că energiile de formare efective (determinate experimental) ale moleculelor cu duble legături conjugate sunt mai mici decât cele calculate aditiv. Deci, *conjugarea produce o stabilizare a moleculelor*.

Comportarea chimică a moleculelor conjugate diferă de asemenea în mod caracteristic de aceea a moleculelor neconjugate. Astfel, hidrocarburile cu duble legături conjugate, de ex. butadiena, se comportă în reacțiile de adiție ca și cum dublele legături și-ar pierde individualitatea, formând un sistem nesaturat unic (J. Thiele, 1899). Benzenul, spre deosebire de alchene, dă ușor și în număr mare produși de substituție și numai greu produși de adiție. Multe alte substanțe cu legături conjugate prezintă proprietăți neașteptate, în raport cu cele prevăzute pentru molecule conținând același tip de legături, neconjugate între ele. Astfel amidele, deși conțin în moleculă o grupă carbonil și o grupă aminică:

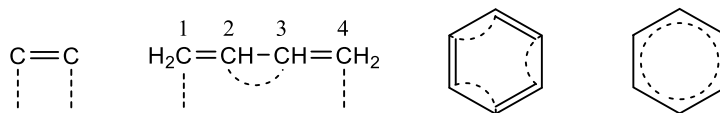


nu prezintă nici una din reacțiile cetonelor (care conțin grupa carbonil) și nici din reacțiile aminelor (care conțin grupa  $\text{NH}_2$ ). Prin urmare, legăturile  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{N}-\text{H}$ , când sunt împreunate în molecula unei amide, determină proprietăți mult diferite față de acelea pe care le prezintă când



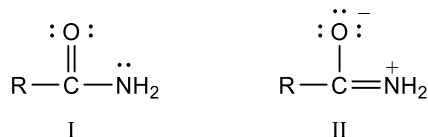
apar separat în molecule.

Compușii conținând sisteme conjugate au atras de timpuriu atenția chimiștilor, din cauza acestor nepotriviri între proprietățile observate și cele prevăzute pe baza unor structuri determinate prin metode valabile numai pentru molecule neconjugate. Pentru explicarea acestor divergențe, Thiele a emis teoria că atomii de carbon dublu legați nu își consumă toată afinitatea, ci păstrează fiecare o „valență parțială”, care constituie un punct de atac pentru reactanți, de ex. pentru  $\text{Br}_2$  în adiția sa la etenă. În cazul butadienei, Thiele admitea că valențele parțiale de la atomii 2 și 3 se neutralizează reciproc, așa că bromul nu se poate adăuna decât în pozițiile 1,4. În benzen toate valențele parțiale fiind neutralizate adiția este puternic inhibată.

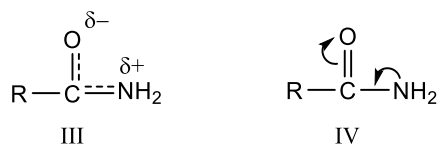


Formule cu „valențe parțiale” după Thiele

Deosebirile între comportarea chimică observată la compușii conjugați și cea prevăzută pe baza formulelor clasice dovedesc imperfecțiunea acestor formule. Cum poziția reciprocă a atomilor nu poate fi pusă la îndoială, este logic să se admită că repartitia electronilor în moleculele conjugate este alta decât aceea reprezentată prin formulele clasice. În cazul unei amide, cu formula clasică I, poate fi imaginată și o repartitie a electronilor conform formulei II:



Formula II nu dă însă nici ea socoteală, în mod satisfăcător, de toate proprietățile amidelor (v. cap. “Amide”). O moleculă cu sarcini complet despărțite, cum indică structura II, ar trebui să aibă unele proprietăți (de ex. un moment electric foarte mare; v. p. 112), care nu se observă la amide. Se impune astfel concluzia că repartitia electronilor în moleculele amidelor nu corespunde nici structurii I nici structurii II, ci este intermediară între repartițiile reprezentate prin aceste formule. O astfel de structură a fost numită *mezomeră* (C. K. Ingold, 1926; o explicație similară, mai puțin generală, a fost propusă de F. Arndt, 1924). Faptul că electronii adoptă spontan o repartitie intermediară, mezomeră, dovedește că această repartitie este mai stabilă decât stările extreme reprezentate prin I și II. O asemenea repartitie a electronilor în moleculă poate fi reprezentată și printr-o singură formulă, III, în care liniile punctate reprezintă repartitia electronilor  $\pi$  și neparticipanți în moleculă:



Mult utilizate în același scop sunt și formule cu săgeți curbe (R. Robinson, C. K. Ingold) despre

care s-a mai vorbit înainte (p. 38). Săgețile arată direcția în care sunt deplasați electronii  $\pi$  sau electronii neparticipanți, în molecula reală, în comparație cu structura (imaginară) reprezentată prin formula fără săgeți (de ex. I pentru o amidă). Nu trebuie pierdut din vedere că toate aceste metode diferite de formulare sunt echivalente, ele reprezentând același fenomen, anume faptul că în sistemele conjugate electronii  $\pi$  și electronii neparticipanți sunt repartizați între nucleele atomilor în mod diferit de cel reprezentat prin formulele clasice. Formulele cu săgeți curbe se utilizează și pentru a reprezenta deplasările suferite de electroni în cursul unor reacții chimice.

**Tratarea mecanic cuantică a sistemelor conjugate.** Problema conjugării a fost atacată de mecanica cuantică atât prin metoda orbitalilor moleculari cât și prin metoda legăturilor de valență. Ca exemple pentru discuție vom alege două hidrocarburi, butadiena cu formula de structură clasică  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  și benzenul,  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Molecula butadienei posedă patru atomi de carbon legați între ei prin legături  $\sigma$ . Fiecare atom de carbon posedă un orbital  $p$  (ocupat de un electron  $\pi$ ) (fig. 21a). Conform teoriei orbitalilor moleculari, cei patru orbitali  $p$  se contopesc formând patru orbitali moleculari, de energie inegală, cu un plan nodal coincidând cu planul atomilor de carbon (fig. 21b). Orbitalul molecular cu energia cea mai joasă (orbitalul cel mai stabil) este un orbital extins, ce cuprinde toți cei patru atomi de carbon, întărind legăturile dintre ei. Cel de-al doilea orbital are un plan nodal între atomii  $\text{C}_2$  și  $\text{C}_3$ ; el întărește numai legăturile dintre atomii  $\text{C}_1-\text{C}_2$  și  $\text{C}_3-\text{C}_4$ . Al treilea orbital, care posedă două planuri nodale, întărește numai legătura  $\text{C}_2-\text{C}_3$ , în timp ce al patrulea orbital are planuri nodale între toți atomii de carbon și nu întărește nici o legătură.

În starea fundamentală sunt ocupați numai cei doi orbitali mai stabili, fiecare cu câte doi electroni cu spin opus. Cei doi orbitali de energie înaltă primesc electroni numai în moleculele excitate prin absorbția de cuante de lumină. După cum se vede din figura 21, densitatea de electroni  $\pi$  este cea mai mare între legăturile  $\text{C}_1-\text{C}_2$  și  $\text{C}_3-\text{C}_4$ , dar nici legătura,  $\text{C}_2-\text{C}_3$  nu este o simplă legătură  $\sigma$ , cum indică formula clasică, ci posedă o oarecare densitate de electroni  $\pi$ , adică un caracter slab de dublă legătură. Din cauza aceasta, întreaga moleculă preferă configurația plană, dar cum densitatea de electroni la legătura  $\text{C}_2-\text{C}_3$  este mică, această legătură dispune de o rotație restrânsă (p. 18).

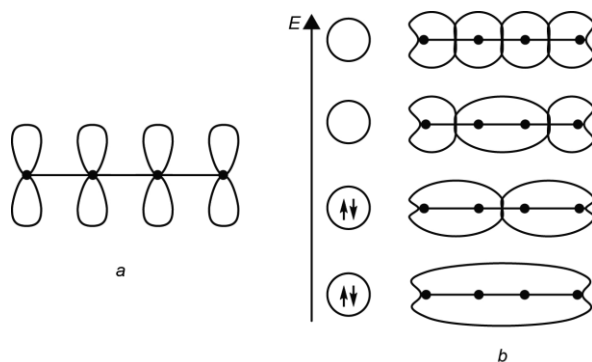


Fig. 21. Orbitalii  $p$  în molecula butadienei, înainte de întrepătrundere (a); cei patru orbitali moleculari ai butadienei (schematizați) (b).

Cei șase atomi de carbon ai benzenului se găsesc în starea de hibridizare  $sp^3$  și sunt uniți prin legături  $\sigma$ , formând un hexagon regulat și plan. De fiecare atom de carbon, și în același plan cu el, este legat, de asemenea printr-o legătură  $\sigma$ , un atom de hidrogen (v. cap. “Structura benzenului și starea aromatică”). Conform metodei orbitalilor moleculari cei șase atomi de carbon posedă fiecare câte un electron  $\pi$ , ocupând câte un orbital  $p$  (fig. 22a). După cum s-a arătat în cazul etenei, doi orbitali  $p$  vecini și paraleli se întrepătrund, formând orbitali  $\pi$  moleculari extinși. O posibilitate ar fi aceea ca orbitalii  $p$  să fuzioneze doi câte doi spre a forma orbitali de același tip ca în etenă. Cum însă fiecare orbital  $p$  poate fuziona cu egală probabilitate cu orbitalul din dreapta și cu cel din stânga sa, iau naștere în realitate *orbitali moleculari extinși*, care înglobează toți atomii de carbon ai inelului. Se formează astfel două regiuni de densitate electronică mare, de o parte și de alta a planului legăturilor  $\sigma$ , având planul nodal situat în planul acestor legături. Situația este aproximativ aceea reprezentată în figura 22b.

Calculul mai exact arată că cei șase orbitali  $p$  ai benzenului fuzionează, formând șase orbitali moleculari extinși. Orbitalul cel mai sărac în energie cuprinde toți atomii de carbon ai inelului, aproximativ în modul indicat în fig. 22. Cei doi orbitali următori se deosebesc de ai butadienei (din cauza simetriei moleculei benzenului), prin faptul că au energie egală (orbitali degenerați). Acești doi orbitali posedă un al doilea plan nodal, perpendicular pe planul inelului. În starea fundamentală, acești trei orbitali sunt singurii ocupați, fiecare de câte doi electroni  $\pi$ . Ceilalți trei orbitali, de energie mai mare, nu contribuie la întărirea legăturilor dintre atomi și joacă un rol numai în moleculele excitate prin absorbție de lumină.

Într-un asemenea sistem cu orbitali moleculari extinși, electronii  $\pi$  sunt *delocalizați*, adică nu aparțin riguros unor perechi de atomi de carbon. Un asemenea sistem este mai stabil decât un sistem cu trei duble legături localizate între anumiți atomi de carbon. Fuziunea orbitalilor  $p$ , în orbitali moleculari, determină configurația plană a inelului. Aceasta este favorizată, întocmai ca și unghiurile de  $120^\circ$  ale inelului, de hibridizarea  $sp^2$  a atomilor de carbon.

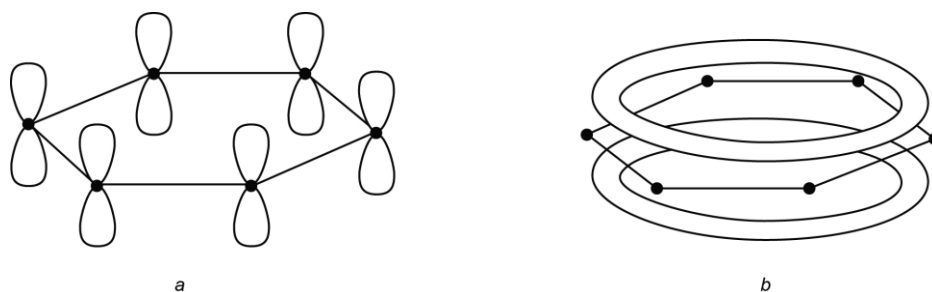
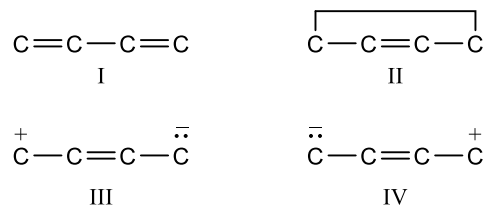


Fig. 22. Fuziunea orbitalilor  $p$ , în molecula benzenului, dă naștere unor orbitali moleculari extinși.

Metoda legăturilor de valență (p. 65) tratează problema conjugării în mod diferit. Luând în considerație toate posibilitățile de a uni între ei, prin legături  $\pi$ , toți atomii de carbon ai moleculei luați doi câte doi, ea trasează întâi o serie de scheme sau formule, așa-numitele structuri neperturbate sau structuri canonice, sau (cel mai potrivit, pentru motive ce vor apărea mai departe) *structuri limită*. Prin combinarea liniară a funcțiilor de undă,  $\psi$  ale tuturor structurilor

limită posibile, se obține apoi funcția de undă,  $\psi_0$ , a moleculei. Diferitele structuri limită intră în ecuația de însumare cu coeficienți cu atât mai mari, cu cât energia lor este mai joasă, deci cu cât așezarea electronică pe care o reprezintă este mai stabilă.

La butadienă teoria ia în considerație patru structuri limită (reproduse aici, pentru simplitate, fără atomii de hidrogen):

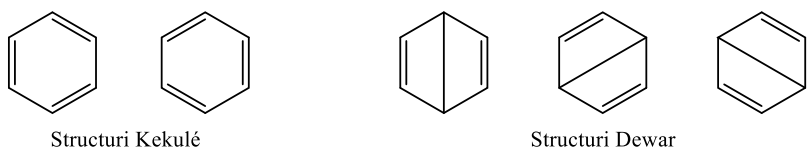


Structura I corespunde formulei obișnuite a butadienei conform teoriei clasice. Structura II conține o așa-numită “legătură inefectivă”, sau mai exact o legătură potențială, între atomii 1 și 4. Acest mod de reprezentări, uzual în teoria legăturilor de valență, este echivalent cu o structură, V, în care atomii 1 și 4 posedă electroni impari cu spin opus; această repartitie electronică ar putea da naștere unei legături covalente, dacă geometria moleculei nu s-ar opune. O asemenea stare electronică nu trebuie confundată cu aceea din formula VI, în care cei doi electroni necuplați au spin paralel; o asemenea formulă nu reprezintă o stare de atracție, ci de respingere.



Calculul arată că molecula butadienei, în starea fundamentală, este reprezentată prin formulele I și II, repartitia electronilor în moleculă fiind mult mai apropiată de I decât de II. Structurile III și IV, cu sarcini despărțite, nu reprezintă starea fundamentală, dar aranjări electronice corespunzând acestor structuri apar în moleculele excitate prin absorbție de cuante de lumină.

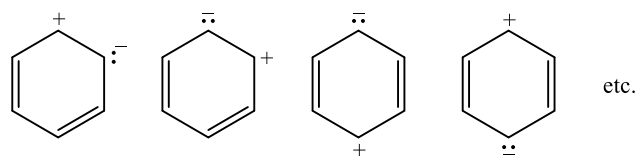
Pentru benzen în starea fundamentală sunt posibile cinci structuri limită, două structuri Kekulé (identice formulelor clasice ale benzenului) și trei structuri Dewar (proapse de acest autor în 1867):



Structurile Dewar cu legături “inefective” (sau cu electroni impari cu spin opus) în pozițiile diametrice ale moleculei sunt analoage structurilor II (= V) ale butadienei<sup>1</sup>. Afară de acestea, mai sunt posibile structuri cu sarcini despărțite, ce nu joacă un rol decât în moleculele excitate, și de

<sup>1</sup> A fost sintetizată o substanță izomeră cu benzenul, a cărei structură corespunde unei formule Dewar (benzen Dewar, v. p. 324). Moleculele acestui compus se deosebesc însă de “structurile de rezonanță Dewar”, care conform teoriei sunt plane, prin faptul că sunt alcătuite din două planuri ce se întretaie de-a lungul legăturii transanulare.

aceea pot fi neglijate într-o discuție a structurii stării fundamentale:



Funcția de undă a moleculei benzenului se obține prin combinarea liniară a funcțiilor de undă proprii, ale celor cinci structuri limită posibile:

$$\psi_0 = c_1(\psi_{K_1} + \psi_{K_2}) + c_2(\psi_{D_1} + \psi_{D_2} + \psi_{D_3})$$

Diferitele tipuri de structuri limită apar în ecuația de însumare cu ponderi diferite, determinate de coeficienții  $c_1$  și  $c_2$ . Cu cât energia funcției proprii a unei structuri limită este mai joasă, cu atât ea apare cu pondere mai mare în ecuație. Calculul arată că structurile Kekulé au o pondere mult mai mare în ecuația de însumare decât structurile Dewar. În primă aproximație, repartiția electronilor  $\pi$  în molecula benzenului poate fi reprezentată numai prin două structuri Kekulé echivalente.

Starea electronică a moleculei reale, reprezentată prin  $\psi_0$  este mai săracă în energie și deci mai stabilă decât starea electronică reprezentată prin oricare din funcțiile ale structurilor limită. Diferența dintre energia uneia din structurile limită (de ex. o structură Kekulé a benzenului) și energia moleculei reale, calculată din  $\psi_0$ , se numește *energie de rezonanță*. Ea este o măsură a stabilității mai mari a moleculei reale, în raport cu o moleculă ipotetică în care distribuția electronică ar fi aceeași ca în structura limită considerată. Repartizarea electronilor din molecula reală este cea mai stabilă dintre toate repartizările electronice posibile sau imaginabile. Ea nu corespunde nici uneia din structurile limită, reprezentate prin formule conforme teoriei clasice a structurii. Energia de rezonanță este energia ce s-ar degaja atunci când o moleculă ipotetică, posedând una din structurile limită, ar trece în molecula reală.

În teoria orbitalilor moleculari se calculează o mărime similară, *energia de delocalizare*, care este o măsură a stabilizării dobândite de moleculă prin distribuția electronilor  $\pi$  în orbitali moleculari extinși. Valorile numerice ale celor două mărimi, calculate pe căi diferite, sunt practic aceleași.

Cum calculele mecanic cuantice bazate pe metoda legăturilor de valență (ca și cele bazate pe metoda orbitalilor moleculari) nu pot fi efectuate decât la molecule simple, s-a dezvoltat o teorie calitativă empirică, prezentând unele analogii cu metoda legăturilor de valență, numită *teoria rezonanței*. Principalul postulat al acestei teorii poate fi astfel enunțat: orice moleculă ce poate fi reprezentată prin mai multe formule de structură (încercând fiecare să redea una din repartițiile posibile ale electronilor  $\pi$  între atomii moleculei) nu este corect reprezentată prin niciuna din aceste structuri, ci numai printr-o suprapunere sau combinare a lor (L. Pauling). Teoria rezonanței se folosește deci de structuri limită întocmai ca și metoda matematică din care se inspiră.

Structurile limită reprezintă stări electronice extreme, neatinse de molecule în starea fundamentală, dar nu imposibile în moleculele excitate sau în cursul unei reacții chimice. Prin suprapunerea structurilor limită, fiecare cu ponderea ei specifică, se obține o reprezentare calitativă corectă a repartiției electronilor în molecula reală<sup>1</sup>. Aceasta poate fi, după caz, mai apropiată de una din structurile limită sau exact intermediară între ele. Deși moleculele, în starea fundamentală, au o repartiție a electronilor diferită de aceea din oricare dintre structurile limită, ele pot adopta, în momentul unei reacții și sub influența directă a reactantului, prin deplasări electromere, o repartiție electronică corespunzând uneia din structurile limită (efect  $E_d$ , v. p. 53). Forma aceasta calitativă a teoriei rezonanței coincide cu teoria mezomeriei (p. 73).

La folosirea metodei de reprezentare a repartiției electronilor prin structuri limită se poate ușor comite o greșeală de principiu. Din cele spuse mai sus rezultă clar că structurile limită nu corespund unei realități fizice. Nu poate exista deci nici o relație cauzală între structurile limită fictive și structura reală a moleculei; structurile limită nu pot determina repartiția efectivă a electronilor între atomii ce compun molecula. Când se vorbește despre “contribuția mai mare sau mai mică a structurilor limită la starea reală a moleculei”, se poate ușor crea imaginea greșită a unei astfel de relații cauzale. Posibilitatea creării unei asemenea confuzii crește și mai mult atunci când se folosesc expresii ca aceea de “hibrid de rezonanță”, care evocă imaginea unei deformări și întrepătrunderi a structurilor limită, analoagă hibridizării orbitalilor atomici. Tot atât de puțin există un fenomen fizic al “rezonanței electronilor în moleculă, între structurile limită” (v. p. 67). De aceea este preferabil ca asemenea expresii să fie evitate, chiar atunci când suntem perfect conștienți de caracterul imaginar al structurilor limită. Structurile limită sunt numai niște mijloace artificiale sau formule, utilizate pentru a reprezenta o anumită stare electronică. Chiar atunci când molecula poate fi reprezentată prin mai multe formule, nu există decât o singură stare electronică a moleculei. Cu această precizare, metoda folosirii mai multor structuri limită pentru descrierea sistemelor conjugate rămâne o metodă de valoare incontestabilă.

Este de remarcat că stabilizarea prin rezonanță este o proprietate caracteristică a sistemelor conjugate, independentă de teoria rezonanței și de orice altă teorie. De aceea, independent de energia de rezonanță sau de energia de delocalizare rezultate din calcule mecanic cuantice, se poate determina experimental o mărime fizică numită *energie de stabilizare prin conjugare* sau mai scurt *energie de conjugare*. Energia de conjugare se definește ca diferența dintre energia corespunzând unei structuri limită și energia reală a moleculei (v. un exemplu, p. 135).

Din teoriile mecanic cuantice, rezultă că împărțirea rigidă a legăturilor covalente în simple, duble și triple este o simplificare excesivă a realității; în afară de asemenea legături, există și tipuri intermediare de toate gradele posibile. În molecula benzenului, care după cum s-a arătat mai sus poate fi reprezentată destul de exact prin două structuri limită echivalente de tip Kekulé, legăturile C-C au 50% caracter de dublă legătură. Situația este mai complicată la butadienă, unde

<sup>1</sup> Dacă s-ar reprezenta pe filme fotografice densitățile de electroni ale legăturilor  $\pi$ , ale structurilor limită, prin înnegrirea de intensități diferite, s-ar obține o reprezentare corectă a repartiției electronilor  $\pi$  în moleculă, suprapunând filmele corespunzând tuturor structurilor limită.

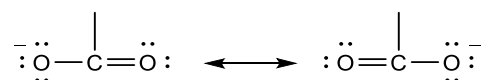
legătura dintre atomii 2 și 3 posedă neîndoiește un anumit caracter de dublă legătură, a cărei mărime nu decurge însă în mod simplu din forma calitativă a teoriei. În alți compuși conjugați ciclici, cum sunt naftalina, antracenu etc., legăturile au de asemenea un caracter parțial de dublă legătură, ce nu reprezintă exact 50% legătură dublă. Sunt două căi pentru a stabili *caracterul de dublă legătură* în asemenea compuși, una prin calculul mecanic cuantic, alta bazată pe o relație empirică între caracterul de dublă legătură și lungimea legăturii respective (v. p. 62).

O altă concluzie importantă este următoarea: toate legăturile ce compun un sistem conjugat având caracter de dublă legătură, iar dubbele legături având configurație plană (p. 70), *întregul sistem conjugat tinde să adopte configurație plană*. În această configurație, interacțiunea între electronii  $\pi$  sau între electronii  $\pi$  și  $p$  este maximă, iar energia potențială a electronilor este minimă.

Metoda de formulare cu ajutorul structurilor limită prezintă, pe lângă avantajul de a folosi formule de structură obișnuite, și pe acela al unei mai mari precizii în exprimare; ea permite să se reprezinte extinderea electronilor în acele regiuni ale moleculei unde efectiv densitatea lor este mai mare. Săgeata cu două vârfuri, folosită adesea, este destinată să arate că repartiția electronilor este intermediară între repartițiile reprezentate de formulele între care este plasată (v. mai jos).

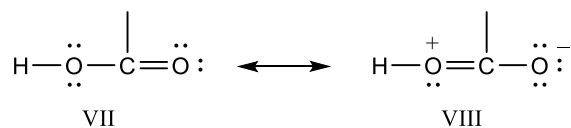
Un dezavantaj al metodei de formulare cu ajutorul structurilor limită este numărul mare de structuri ce trebuie luate în considerație la moleculele mai complicate și dificultatea întâmpinată uneori de a stabili careia dintre structurile limită îi revine ponderea cea mai mare.

În legătură cu aceasta este util să se facă deosebire între două tipuri de conjugare, numite *conjugare izovalentă* și *conjugare slabă* sau *deschisă* (R. S. Mulliken, 1958). Sistemele din prima categorie se caracterizează prin două sau mai multe structuri limită echivalente. Se întâlnesc exemple atât printre compușii cu conjugare ca benzenul și ceilalți compuși aromatici, cit și printre compușii cu conjugare  $p$  cum este ionul de carboxilat:



La sistemele de acest fel, structurile limită, echivalente între ele, reprezintă stări electronice de energie egală (mult diferite de starea electronică efectivă a moleculei). De aceea, energia de conjugare are valori mari (36 kcal/mol la benzen). La asemenea sisteme, stabilirea structurilor limită nu prezintă de obicei nici o dificultate.

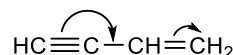
La conjugarea deschisă de tip  $\pi$ - $\pi$ , una din structurile limită reprezintă o stare electronică mai apropiată de a moleculei reale decât oricare dintre celelalte. Un exemplu tipic este butadiena. Repartiția electronilor în starea fundamentală a acestui compus este mult mai exact reprezentată prin structura clasică I, decât prin celelalte trei (v. p. 54). În consecință, energia de conjugare este mică (2-3 kcal/mol). Același lucru este adevărat și pentru compușii cu conjugare deschisă de tip  $p$ - $\pi$ , cum este carboxilul neionizat, în care repartiția electronilor este reprezentată prin structurile:



Și în cazul acesta, structura clasică, VII, cu valențe normale și fără sarcini despărțite, este mai apropiată de repartiția electronică reală din moleculă. De aceea, de cele mai multe ori este suficient să se ia în considerație numai această structură.

Structurile limită folosite pentru descrierea unei molecule conjugate trebuie să fie compuse din aceiași atomi, uniți prin legături  $\sigma$  de același fel, deosebindu-se numai prin repartiția electronilor  $\pi$  sau p. Sunt mai stabile structurile limită cu numărul maxim de duble legături, și numărul minim de sarcini despărțite sau electroni necuplați. Stabilizarea prin conjugare este cu atât mai mare, cu cât structurile limită diferă mai puțin (structural și energetic) unele de altele și ea este maximă, când structurile limită sunt echivalente între ele (ca în benzen).

**Hiperconjugare.** În moleculele în care grupe metil (sau alte grupe alchil posedând legături C-H) sunt vecine cu o legătură dublă, o legătură triplă sau un inel benzenic, proprietățile fizice și chimice suferă unele modificări, comparabile cu acelea care ar apărea dacă s-ar produce o conjugare între legăturile simple C-H și legăturile duble C=C sau inelele aromatice (J. W. Backer și W. S. Nathan, 1935) :



Interpretarea aceasta numită *hiperconjugare* sau *conjugare  $\sigma$ - $\pi$*  întâmpină în prezent critici justificate. Efectele atribuite hiperconjugării se explică, într-o mare măsură, prin diferențe de hibridizare ale atomilor de carbon (M. J. S. Dewar, 1960).

## II. PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE COMPUȘILOR ORGANICI. RELAȚII ÎNTRE PROPRIETĂȚI ȘI STRUCTURĂ

Determinarea proprietăților fizice ale compușilor chimici este importantă, în primul rând, pentru identificarea și caracterizarea lor, în vederea utilizării lor practice actuale sau potențiale. Proprietățile fizice ale compușilor organici sunt folosite apoi, din ce în ce mai des și cu deosebit succes, pentru stabilirea structurii lor. Metoda obișnuită, fundamentală, a chimiei organice, pentru determinarea structurii moleculelor, se bazează pe transformările chimice ale substanțelor (p. 4). Prin metodele fizice se confirmă în general rezultatele cercetării chimice, dar se obțin și informații despre structura moleculelor, de natură complet diferită de cele ce se pot dobândi prin metoda chimică.

Operația esențială în aplicarea oricărei metode fizice este efectuarea unei măsurători. Condițiile în care se fac aceste măsurători sunt, de obicei, astfel alese, încât moleculele substanței să nu fie distruse (excepție fac măsurătorile termochimice).

Mărimile măsurate (lungimi, unghiuri, greutate, volume, temperaturi) nu servesc direct la stabilirea structurii, ci ele sunt supuse unei interpretări teoretice, ce diferă firește de la caz la caz. Unele metode fizice conduc la cunoașterea geometriei moleculelor (astfel se determină distanțe interatomice și unghiuri de valență prin metoda interferenței razelor X sau a difracției electronilor); altele dau indicații cu privire la stările de energie ale moleculelor (metodele spectroscopice și termodinamice); altele, în sfârșit, conduc la stabilirea unor *funcții moleculare*, care cuprind într-o expresie matematică două sau mai multe mărimi fizice caracteristice ale substanței. Aceste funcții moleculare (de ex. polarizația electrică, susceptibilitatea magnetică, refracția moleculară, energia liberă de formare etc.) sunt în relații cantitative cu structura substanței.



## 1. DISTANȚE INTERATOMICE ÎN COMPUȘII ORGANICI. GEOMETRIA MOLECULELOR ORGANICE

**Difracția razelor X în cristale.** Razele X sunt, după cum se știe, unde electromagnetice transversale, de aceeași natură ca lumina, dar cu lungimea de undă mult mai mică ( $10^{-7}$ - $10^{-9}$  cm, față de  $10^{-5}$  cm la lumina vizibilă). Când razele X lovesc particulele materiale (atomi sau ioni) din planurile unei rețele cristaline, fiecare particulă devine centrul de emisiune al unei unde electromagnetice sferice. Efectul acesta este produs de straturile de electroni din jurul fiecărui atom (v. mai departe). Razele emise interferează, intensificându-se în anumite direcții și anihilându-se în altele. Direcțiile acestea sunt determinate de unghiul de incidență a razelor X și de distanța dintre planurile de atomi paralele ale cristalului. Se obține astfel, pe un film fotografic, un număr de pete sau inele (după cum se lucrează cu un cristal unic sau cu o pulbere cristalină presată într-o pastilă), din care se pot determina distanțele dintre planurile de atomi ale cristalului.

Din pozițiile petelor sau inelelor pe fotografia de raze X se calculează *dimensiunile celulei elementare*. Acestea pot servi pentru o determinare foarte exactă a greutății moleculare, fiind nevoie pentru aceasta să se mai cunoască densitatea substanței și numărul de molecule din celula elementară. Acest număr (întreg și mic, de obicei 1, 2, 4, 6 etc.) se află o dată cu *determinarea grupei spațiale (cristalografice) și a simetriei moleculei*. Această nouă determinare necesită date ajutătoare cu privire la polaritatea cristalului, date ce se obțin prin măsurători piezo- sau piroelectrice sau prin figuri de coroziune pe suprafețele cristalului. Urmează apoi *determinarea poziției generale a moleculelor în celula elementară*, care de asemenea necesită cunoașterea unor proprietăți fizice ale cristalului, ca habitus, clivaj, dar mai ales anizotropia optică sau magnetică. Anizotropia cristalului (în cazul unui cristal molecular) este determinată de anizotropia moleculelor, iar anizotropia moleculelor depinde, în ultima instanță, de forma lor alungită, plată sau rotundă-compactă (în ultimul caz moleculele fiind cvasi-izotropice). Se pot elimina astfel anumite forme ale moleculelor, ce nu corespund proprietăților fizice măsurate.

O dată pozițiile aproximative ale moleculelor în cristal cunoscute, se poate trece la *determinarea poziției atomilor*, adică la determinarea coordonatelor atomilor în celula elementară. Pentru aceasta se urmează un procedeu laborios de aproximații succesive, calculându-se intensitățile petelor de interferență care ar rezulta dacă atomii ar avea anumite poziții. Munca aceasta este ușurată dacă se cunoaște aproximativ structura moleculelor, prin determinări chimice obișnuite.

Rezultate mult mai exacte se obțin însă prin determinarea *densității electronilor* în cristal (analiză Fourier). În aplicarea acestei metode este necesar să se determine capacitatea integrală de reflexie pentru razele X a cât mai multor planuri de atomi din rețea, care este funcție de numărul de electroni din atomi și unghiul de reflecție.

După un procedeu mai nou se aplică analiza Fourier și în faza premergătoare, a determinării poziției atomilor, ajungându-se prin aceasta la o soluție unică, fără să fie necesară vreo cunoștință anterioară despre structura moleculei. Metoda comportă multe calcule pentru o substanță. Rezultatele se redau sub formă de diagrame (de obicei proiecții bidimensionale), în care curbele închise unesc punctele de egală densitate electronică (exprimată în electroni pe un angstrom cub), în același mod în care curbele de nivel ale unei hărți trec prin toate punctele de egală altitudine. Din asemenea diagrame (fig. 23) se pot măsura direct distanțele interatomice și unghiurile de valență. Distanțele interatomice astfel determinate sunt valori medii ale pozițiilor pe care le adoptă atomii în cristale, în urma mișcărilor lor termice.

Chiar înainte de a ajunge la acest înalt grad de perfecțiune, metoda razelor X a condus la rezultate de cea mai mare importanță pentru chimie, cum este de exemplu precizarea noțiunilor de electrovalență și covalență.

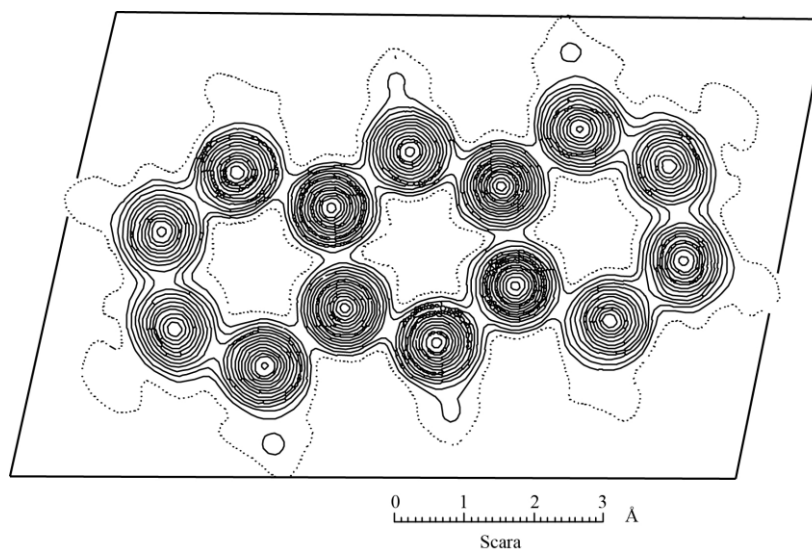


Fig. 23. Diagrama Fourier a moleculei de antracen. Curbele densităților de electroni sunt trasate la jumătate de electron pe angstrom cub. Densitatea de electroni este maximă în apropierea fiecărui nucleu și scade spre exterior, dar păstrează valori finite între atomii legați covalent. Ieșiturile curbelor exterioare indică locul atomilor de hidrogen.

Pe bază electrodinamică clasică s-a putut demonstra că difracția razelor X este produsă de electronii atomilor și că intensitatea fasciculelor de raze X este proporțională cu numărul electronilor (Debye, 1918). Mai târziu, cu ajutorul analizei Fourier, s-a putut arăta că în cristalul de NaCl atomul de clor are grupați în jurul său 17,84 electroni, iar atomul de sodiu, 10,08 electroni, valori foarte apropiate de cele teoretice, 18 și 10 electroni pentru cei doi ioni. În spațiul dintre ionii  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$ , densitatea de electroni este, practic, zero.

Pentru chimia organică prezintă un interes deosebit structura cristalină a formelor alotropice ale carbonului. Prin analiză Fourier s-a dovedit că în *rețeaua diamantului* fiecare atom de carbon este legat covalent de alți patru atomi, repartizați în jurul său în modul cel mai uniform posibil, adică tetraedric (fig. 24a).

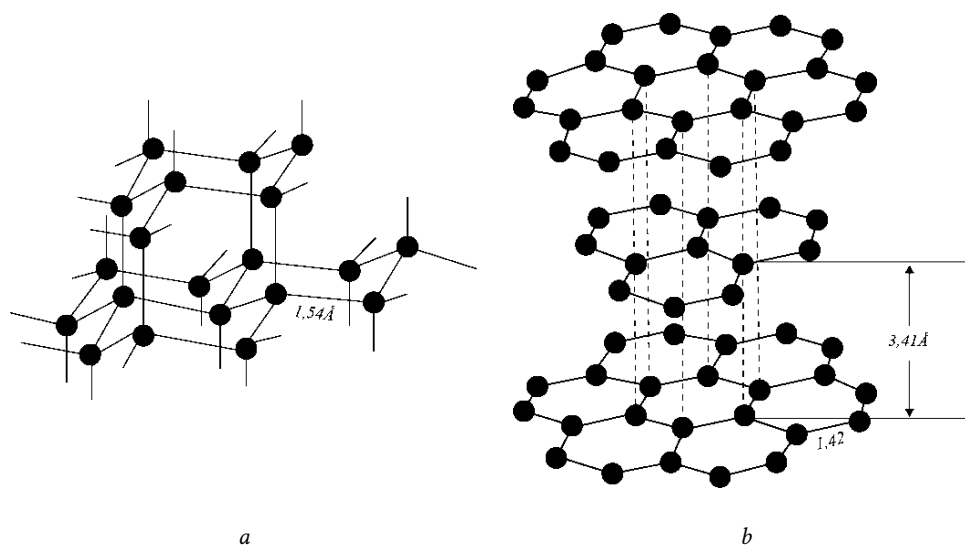


Fig. 24. Rețeaua diamantului (a) și a grafitului (b)

Densitatea de electroni dintre doi atomi vecini a fost găsită egală cu 1,84 electroni, ceea ce coincide, în limita erorilor experimentale, cu valoarea teoretică 2. Distanța dintre atomii de carbon este de 1,54 Å, practic egală cu distanța legăturii C-C din compușii organici saturați. Se poate deci conchide că natura legăturii C-C este aceeași în diamant și de ex. în alcani. Întregul cristal al diamantului formează o moleculă uriașă. Așa se explică neobișnuita stabilitate a acestei rețele, manifestându-se prin punctul de topire înalt, duritatea mare etc. *Rețeaua grafitului* are simetrie hexagonală (fig. 24b). Atomii sunt situați în planuri paralele în care ocupă colțurile unor hexagoane regulate, la distanța de 1,42 Å, unul de altul. Fiecare atom de carbon are trei vecini mai apropiați, în același plan cu el. Distanța dintre planurile de atomi (3,4 Å) este mult mai mare decât distanța dintre atomii din același plan. Această distanță mare dovedește că planurile nu sunt legate între ele prin legături covalente, ci prin forțe slabe de tip van der Waals (v. p. 11). Așa se explică planurile de clivaj la cristalul de grafit. În schimb, fiecare din planurile de atomi formează câte o moleculă "infinită".

Prin cercetarea unui mare număr de substanțe cristalizate (dintre care unele vor fi descrise în partea specială a acestui tratat) s-a ajuns la constatarea că cele trei tipuri esențiale de legături chimice ce pot apărea într-un cristal se deosebesc între ele prin distanțele lor. Cea mai scurtă este legătura covalentă care este și cea mai puternică. Legăturile covalente dintre elementele din perioada 2 variază între 1,2-1,8 Å. Ionii monoatomici ai elementelor din perioada 2 se găsesc, în cristalele ionice, la distanțe de 2,0-2,5 Å unii de alții (distanțele între ionii elementelor din perioadele superioare sunt mai mari, de ex. 2,8 Å la NaCl; 3,3 Å la KBr). Cele mai mici distanțe între moleculele unui cristal molecular (unite prin forțe van der Waals) sunt de 3,3-4,0 Å (v.p. 89).

Metoda razelor X are unele limitări. Difrakția razelor X în cristal fiind proporțională cu numărul electronilor fiecărui atom, urmează că atomii sau ionii înconjurați de un număr mic de electroni vor fi greu de decelat, mai ales atunci când sunt vecini cu atomi bogați în electroni, care acoperă difrakția produsă de ei. Astfel, cu ajutorul acestei metode, ionul de litiu (cu 2 electroni) nu poate fi pus în evidență alături de ionul de iod (54 electroni) în cristalul iodurii de litiu.

**Difrakția electronilor în substanțe organice gazoase.** S-a arătat în alt loc că electronii în mișcare se comportă ca unde, lungimea de undă fiind funcție numai de viteza lor (conform ecuației 5, p. 57). Un fascicul de electroni suferă, când străbate o substanță, difracții similare celor observate la razele X. Acestea pot servi, ca și razele X, la determinări de structură. Cum electronii sunt absorbiți mult mai puternic decât razele X, metoda difracției electronilor se aplică cu deosebit succes la substanțe gazoase, în timp ce în cazul substanțelor solide sunt necesare straturi foarte subțiri. Metoda difracției electronilor constituie astfel o completare prețioasă a metodei razelor X, aplicabilă numai la starea solidă.

Se lucrează de obicei cu electroni cu viteză mare produși de un catod incandescent și accelerați cu un potențial de 10.000-40.000 volți, într-un aparat în care domnește vid înaintat. Printr-un orificiu se introduce un curent de vapori ai substanței, în direcție perpendiculară pe fasciculul de electroni. Vaporii sunt îndepărtați repede, cu ajutorul unei pompe, pentru a menține vidul. Electronii ce au suferit difracție formează pe o placă fotografică imagini asemănătoare celor obținute cu raze X. Ecuațiile, cu ajutorul cărora aceste imagini pot fi folosite pentru determinarea de distanțe interatomice, sunt aceleași ca în cazul razelor X (care suferă și ele difracții la trecerea lor printr-un gaz; P. Debye, 1915). Cum însă interacțiunea electronilor cu moleculele gazului este mult mai intensă decât a razelor X, iar efectul fotografic al electronilor este mult mai puternic, timpul de expunere, în cazul difracției electronilor, este de o fracțiune de secundă,

față de câteva ore la razele X (din această cauză difracția razelor X în gaze nu are aplicații practice). Cu ajutorul ecuațiilor menționate se determină o curbă în care apar maximele nete ale difracțiilor. Se calculează apoi diferite curbe teoretice pentru toate structurile posibile ale moleculei și se verifică dacă una din aceste curbe coincide cu cea experimentală.

Metoda difracției electronilor (în varianta descrisă aici) se deosebește de metoda razelor X prin aceea că difracția nu este produsă de straturile de electroni ale atomilor, ci de nucleele înseși. Cum determinările se fac asupra unor molecule în fază gazoasă, la presiune mică, deci asupra unor molecule izolate, dispar complicațiile datorite influențelor reciproce ale moleculelor în cristal.

*Metoda difracției neutronilor* se aplică la cristale, la fel ca metoda razelor X, dar permite, spre deosebire de aceasta, detectarea și localizarea atomilor ușori, ca litiul și mai ales hidrogenul. Difracția neutronilor este produsă, ca și difracția electronilor, de nucleele atomilor.

Mai pot fi determinate distanțe interatomice cu ajutorul *spectrelor moleculare* (spectre de microunde și infraroșii). Metodele acestea întrec în precizie cu mult pe toate celelalte, dar sunt limitate în aplicarea lor la anumite tipuri de molecule simple, după cum se va arăta mai departe (p. 94).

Prin metodele menționate mai sus au fost efectuate *analize de structură* la un număr foarte mare de compuși organici. Măsurarea de distanțe interatomice și unghiuri de valență a făcut posibilă stabilirea formelor geometrice exacte ale moleculelor, confirmând în general rezultatele cercetării chimice, la substanțele cu structuri complicate (de ex. la zaharoză și la penicilină; fig. 25), iar uneori a permis chiar stabilirea structurii în cazuri în care metoda chimică nu reușise să ajungă la rezultate concludente (de ex. la stricnină și vitamina B<sub>12</sub>) sau indicase o cale greșită (la steroide). De asemenea a fost rezolvată, prin metoda razelor X, o problemă fundamentală stereochemică, aceea a configurației absolute a acidului tartric (p. 32) și a fost confirmată structura elicoidală a catenei proteinelor, dedusă pe bază teoretică.

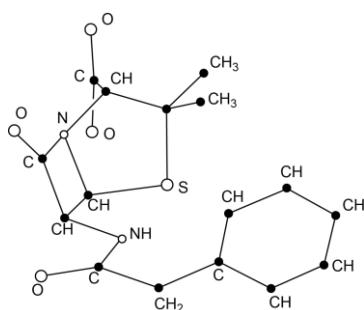


Fig. 25. Structura moleculei de penicilină (benzil-penicilină) stabilită prin analiza cristalelor sării de sodiu cu raze X.

Pe lângă aceste rezultate de mare importanță practică, măsurătorile de distanțe și unghiuri interatomice au condus la unele relații de ordin mai general.

**Relații între lungimea și natura legăturilor covalente.** Efectuarea unui mare număr de măsurători a dus la concluzia că în moleculele ce nu conțin legături conjugate, distanțele interatomice depind numai de natura atomilor respectivi și nu sunt influențate de ceilalți atomi din moleculă. Din tabelele 4 și 5 se vede că legăturile C-C, C-Cl, C-H, O-H etc. au lungimi aproape constante în moleculele cele mai variate. La fel și legăturile duble și triple (care sunt însă mai

scurte decât legăturile simple, între atomi de același fel). Rezultă de aici că distanțele interatomice, în moleculele fără legături conjugate, sunt proprietăți aproximativ aditive ale atomilor.

Tabela 4

*Lungimile legăturilor în molecule fără legături conjugate<sup>1</sup>*

Legătura	Lungimea în Å	Legătura	Lungimea în Å
<i>Legătura C-C în:</i>		<i>Legătura C-Br în:</i>	
Diamant	1,5445	Brometan	1,91
Etan	1,538	Tetrabromură de carbon	1,91
Alcani (medie)	1,54	<i>Legătura C-I în:</i>	
Ciclopentan	1,539	Iodoform	2,12
Ciclohexan	1,54	<i>Legătura C-O în:</i>	
Acetaldehidă	1,500	Metanol	1,427
Acid acetic	1,54	1-Butanol	1,43
(±)-Alanină	1,54	Etilenglicol	1,43
<i>Legătura C=C în:</i>		Dimetil-eter	1,417
Etenă	1,335	Tetrahidrofuran	1,43
C=C (medie)	1,335	Dioxan	1,43
<i>Legătura C≡C în:</i>		Vinil-eter	1,40
Acetilenă	1,204	Acid formic	1,343
Propină	1,207	Paracetaldehidă	1,43
Diacetilenă	1,205	<i>Legătura C = O în:</i>	
<i>Legătura C-H în:</i>		Formaldehidă	1,225
Metan	1,094	Acetaldehidă	1,215
CH <sub>3</sub> și CH <sub>2</sub> în alcani	1,10-	Glioxal	1,20
Etenă	1,11	<i>Legătura C-N în:</i>	
Acetilenă	1,079	Nitrometan	1,47
Benzen	1,057	Metilamină	1,474
CH <sub>3</sub> F, CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub> Br, CH <sub>3</sub> I	1,083	Trimetilamină	1,472
Formaldehidă	1,11	Formamidă	1,36
Acetaldehidă	1,09	Diazometan	1,47
Acid cianhidric	1,086	Metilazidă	1,47
<i>Legătura C-F în:</i>	1,065	<i>Legătura C≡N în:</i>	
Fluormetan		Acid cianhidric	1,156
Difluormetan	1,384	Acetonitril	1,157
<i>Legătura C-Cl în:</i>	1,36	<i>Legătura C-Si în:</i>	
Clormetan		CH <sub>3</sub> -SiH <sub>3</sub>	1,867
Cloroform	1,781		
Cloretan	1,758		
1,2-Dicloretan	1,778		
Cloral	1,76		
	1,76		

<sup>1</sup> Determinări făcute prin metodele difracției electronilor și a spectrelor în infraroșu, Raman și de microunde. Precizia determinărilor este de cca. ±0,005 Å

Tabela 5

*Lungimi medii ale principalelor legături covalente (neconjugate)*

Legătura	Lungimea în Å	Legătura	Lungimea în Å	Legătura	Lungimea în Å
C-G	1,54	C-O	1,43	O-H	0,96
C=C	1,33	C=O	1,21	N-H	1,01
C≡C	1,20	C-S	1,82	N-N	1,41
C-H	1,09-1,06	C-N	1,47	N=N	1,24
C-F	1,38	C=N	1,27	N≡N	1,09
C-Cl	1,78	C≡N	1,15	N-O	1,37
C-Br	1,91	C-P	1,87	N=O	1,22
C-I	2,12				

Tabela 6

*Raze covalente (în angstromi)*

Atomul	Legat simplu	Legat dublu	Legat triplu	Atomul	Legat simplu	Legat dublu	Legat triplu
H	0,30	-	-	O	0,65	0,55	(0,50)
C	0,77	0,665	0,60	S	1,04	0,94	0,88
F	0,64	(0,54)	-	N	0,70	0,60	0,55
Cl	0,99	(0,89)	-	P	1,10	(1,00)	-
Br	1,14	(1,04)	-	Si	1,17	-	-
I	1,33	(1,23)	-				

Dacă (pentru mai multă simplitate) se reprezintă atomii legați covalent sub formă de sfere ce se ating, atunci, conform principiului enunțat mai sus, lungimea unei legături între doi atomi diferiți, A-B, va fi egală cu media aritmetică a lungimii legăturilor A-A și B-B. Se pot astfel calcula *raze covalente ale atomilor* în molecule fără legături conjugate. Raza covalentă a atomului de carbon va fi egală cu jumătate din lungimea unei legături simple C-C, iar raza covalentă a atomului de brom cu jumătatea lungimii legăturii din molecula Br<sub>2</sub> (2,28 Å). Lungimea unei legături C-Br, dintr-o moleculă neconjugată, va fi deci  $0,77 + 1,14 = 1,91$  Å, iar a unei legături C=O va fi  $0,665 + 0,55 = 1,215$  Å. În tabela 6 sunt redată razele covalente ale principalilor atomi apărând în moleculele organice.

Regula aditivității lungimilor legăturilor covalente este cu totul aproximativă. Abaterile constatate se datoresc mai ales unor efecte de conjugare între electroni  $\pi$  sau  $p$  vecini, sau diferențelor de hibridizare ale atomilor respectivi. De obicei aceste efecte se suprapun și, de aceea, sunt greu de deosebit. Lungimea legăturilor covalente este influențată uneori și de efecte sterice (îngrămădire de grupe voluminoase la unul sau ambii atomi legați). Vom considera aici numai primele două dintre aceste efecte.

Conjugarea tinde să lungească legăturile duble și să scurteze pe cele simple. Deosebit de clar se prezintă acest efect în cazul conjugării izovalente (p. 79): legăturile simple și duble devenite, prin acest tip de conjugare, echivalente în ceea ce privește densitatea electronică sunt egale și ca lungime. Astfel cele șase legături C-C din inelul benzenului sunt egale între ele și au lungimea

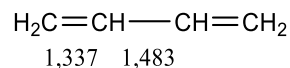
de 1,39 Å; la fel cele două legături C–O din ionul de carboxilat au lungimea de 1,27 Å. Aceasta constituie cea mai convingătoare dovadă că repartiția electronilor în legăturile de acest tip este uniformă. Este de remarcat că lungimile menționate mai sus, pentru legătura C–C din benzen și C–O din carboxilat, nu sunt mediile aritmetice ale lungimilor legăturilor C–C și C=C, respectiv C–O și O=O ci sunt considerabil mai mici. Această scurtare, dincolo de valorile prevăzute pe bază de aditivitate simplă, este o consecință a stabilizării moleculelor produsă de conjugare.

Pe baza unor asemenea observații s-a încercat încă de timpuriu (L. Pauling, 1935) să se stabilească o relație între lungimea și *caracterul de dublă legătură* al legăturilor covalente, pornindu-se pentru aceasta de la câteva valori fixe, ca: lungimea legăturii simple C–C (1,54 Å), a legăturii duble C=C (1,33 Å), a legăturii C–C semidublă din benzen (1,39 Å) și a legăturii C–C 33,3% dublă din grafit (1,42 Å) (în grafit fiecare atom de carbon este legat de alți trei, prin legături de lungime egală; în consecință, fiecare plan de atomi din grafit poate fi reprezentat prin trei structuri limită echivalente, în care 1/3 din legături sunt alternativ duble și 2/3 simple).

Folosind cele patru valori de mai sus se poate trasa o curbă (și calcula ecuația respectivă) reprezentând relația dintre lungimea și “caracterul de dublă legătură” al unei legături (fig. 26). (O mărime analoagă “caracterului de dublă legătură” este “ordinul de legătură” determinat prin calcul mecanic cuantic.)

Curbele de acest fel au fost folosite pentru a aprecia caracterul de dublă legătură al legăturilor simple cuprinse între două duble legături conjugate. Folosind diagrama din fig. 26, legătura C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> din butadienă, cu o lungime de 1,48 Å, are un caracter de dublă legătură de 18%. Vom vedea mai departe că această scurtare a legăturii C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> nu este datorită în întregime conjugării.

În moleculele cu conjugare deschisă, influența conjugării asupra modificării dimensiunilor legăturilor este mai puțin evidentă. Astfel, la butadienă, legătura dintre atomii C<sub>2</sub> și C<sub>3</sub> este mai scurtă decât o legătură simplă C–C, fapt care a fost atribuit inițial unei conjugări cu dublele legături vecine (cifrele de sub formulă indică lungimile legăturilor respective, în angstromi, după O. Bastiansen, 1958):



Dacă singura cauză a scurtării legăturii C–C în butadienă ar fi conjugarea, această legătură ar avea, conform curbei din fig. 26, un caracter de dublă legătură, de cca. 18%. În acest caz ar trebui să se observe și o alungire corespunzătoare a dublelor legături. Acestea au însă lungimi practic egale cu ale dublelor legături neconjugate din alchenele simple (v. tabelele 4 și 5). Pare deci că efectul de conjugare este de mică importanță în molecula butadienei (concluzie ce este confirmată

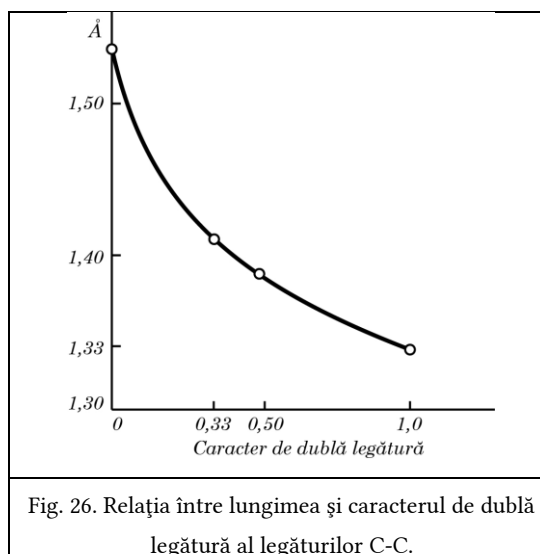
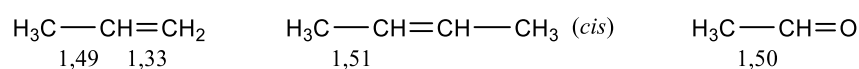


Fig. 26. Relația între lungimea și caracterul de dublă legătură al legăturilor C–C.

și de alte proprietăți ale acestui compus, în special de energia de conjugare mică).

S-a emis de aceea ipoteza foarte plauzibilă că lungimea legăturilor covalente este determinată în mod esențial de tipul de hibridizare al atomilor (M.J.S. Dewar, 1959). În orbitalii hibridizați  $sp^3$ ,  $sp^2$  și  $sp$ , proporția de orbital  $s$  este  $1/4$ ,  $1/3$  respectiv  $1/2$ . Potrivit acestei concepții, cu cât un orbital hibrid conține o proporție mai mare de orbital  $s$ , sărac în energie, cu atât mai tare atomul atrage electronii săi de legătură (este mai electronegativ), formând legături  $\sigma$  mai puternice, deci mai scurte.

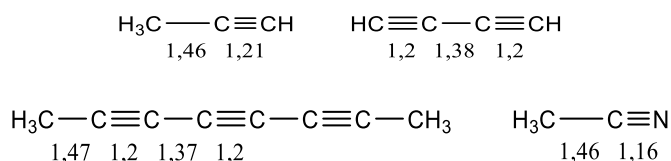
Dacă interpretarea aceasta este corectă ar trebui ca legătura C-C (legătură  $sp^3-sp^2$ ) din alchenele simple să fie mai scurtă decât legătura C-C ( $sp^3-sp^3$ ) din alcani. Experiența confirmă această ipoteză, după cum se poate vedea din următoarele exemple:



La molecule cu duble legături conjugate de tipul butadienei și a următoarelor două aldehide, contracția legăturii C-C ( $sp^2-sp^2$ ) este datorită ambelor efecte, de conjugare și hibridizare, care acționează în același sens, fără să fie posibil să se precizeze contribuția fiecăruia dintre ele:

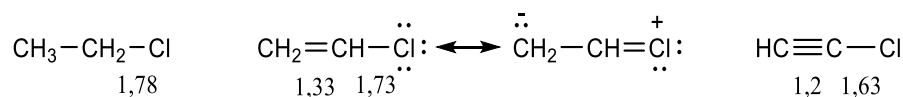


La legăturile C-C de tip  $sp^3-sp$  și  $sp-sp$ , contracția este încă și mai pronunțată decât la moleculele conținând duble legături. După cum se vede, tripla legătură își păstrează lungimea normală (comparați cu datele din tabelă), ceea ce confirmă slaba ei conjugare, în concordanță cu rezultatele comportării chimice:



Efectul de scurtare, datorit hibridizării  $sp^2$  și  $sp$ , comparativ cu  $sp^3$ , se observă și la legăturile C-H (v. în tabela 4) legătura C-H în alcani, etenă și acetilenă). Legăturile C-H ale benzenului, în care carbonul este hibridizat  $sp^2$ , au practic aceeași lungime ca ale etenei.

În clorura de vinil (conjugare  $p-\pi$ ) se observă o contracție a legăturii C-Cl, datorită, ca și în cazul conjugării  $\pi-\pi$ , atât unui efect de conjugare cât și unui efect de hibridizare:

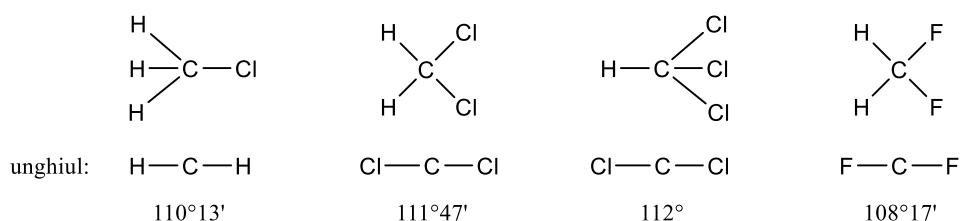


O scurtare similară a legăturii C-Cl se observă și la clorbenzen,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (1,69 Å).



**Unghiuri de valență.** Prin metodele descrise mai sus se pot măsura și distanțele dintre doi atomi ai unei molecule, nelegați direct unul de altul. Se pot astfel determina unghiurile pe care le formează între ele legăturile covalente, obținându-se date precise despre forma geometrică a moleculelor.

Conform teoriei mecanicii cuantice, unghiurile de valență ale atomului de carbon saturat sunt de  $109^{\circ}28'$  (hibridizare  $sp^3$ ). Măsurători făcute prin metoda difracției electronilor confirmă această prevedere, în limitele erorii experimentale de  $\pm 2^{\circ}$ , la o serie de compuși ca:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ . Măsurători foarte exacte, făcute prin metoda microundelor, au dat următoarele rezultate:



După cum se vede, în diclor- și triclorometan, cu toată respingerea puternică dintre atomii de clor, unghiurile de valență nu se abat decât cu cca.  $2^{\circ}$  de la valoarea corespunzând tetraedrului regulat.

Pentru unghiul  $\text{H}-\text{C}=\text{C}$  din etenă, mecanica cuantică prevede o valoare de  $120^{\circ}$  (hibridizare  $sp^2$ ). Această valoare este în concordanță destul de bună cu măsurătorile experimentale (prin spectre în infraroșu) care indică  $121^{\circ}19'$ . La propenă, izobutenă și trimetilenă au fost găsite însă unghiuri de  $124^{\circ}$ , probabil din cauza unui efect steric de respingere între grupele metil. La formaldehidă și la acetonă, unghiurile  $\text{HCH}$  și  $\text{CCO}$  au fost găsite de cca.  $120^{\circ}$ .

Forțele care determină orientarea spațială a covalențelor, adică unghiul de valență, sunt mult mai slabe decât forțele de legătură propriuzise ale covalenței. Studiile spectrelor în infraroșu arată că pentru devierea unei legături covalente, de la orientarea ei normală, cheltuiala de energie este mult mai mică decât pentru alungirea unei covalențe. Așa se explică faptul că unghiurile de valență suferă, în multe molecule, devieri mari de la direcțiile normale, prin compresiunea unor grupe vecine sau prin tensiune datorită ciclizării.

**Distanțe între atomii nelegați direct.** Moleculele dintr-un cristal molecular se atrag reciproc prin forțe van der Waals; ele nu se pot apropia peste o anumită limită, din cauza forțelor de respingere, acționând numai la distanțe foarte mici, ce se produc între electronii din straturile exterioare ale atomilor lor. Aceste acțiuni antagoniste determină anumite poziții de echilibru ale moleculelor în cristal, care variază puțin din cauza simetriei proprii a rețelei cristaline. Astfel, distanțele între diferiți atomi de clor, aparținând unor molecule vecine în cristallul molecular de hexaclorociclohexan, sunt 3,60, 3,77 și 3,82 Å. Pe baza unor măsurători de acest fel se pot calcula *raze van der Waals*, ale atomilor făcând parte din molecule diferite. Raza van der Waals a atomului de clor este deci de cca. 1,8 Å. Pentru alți atomi, puțin apăsând în regiunile exterioare ale moleculelor, s-au calculat următoarele raze van der Waals: H 1,0-1,2 Å; O 1,4 Å; N 1,5 Å; F 1,35 Å; Br 1,95 Å; I 2,15 Å. Pentru grupele  $\text{CH}_3$  și  $\text{CH}_2$  razele van der Waals sunt cca. 2,0 Å. Jumătate din grosimea inelului aromatic este 1,8 Å. Cunoașterea razelor van der Waals este utilă pentru aprecierea multor efecte sterice inter- și intramoleculare.

## 2. SPECTRE DE ABSORBȚIE ALE MOLECULELOR ORGANICE

După cum se știe, corpurile solide și lichide incandescente emit *spectre continue*, cuprinzând toate lungimile de undă posibile între limite largi. Gazele incandescente emit fie *spectre de linii*, în care apar luminoase numai anumite lungimi de undă, fie *spectre de benzi*, în care se disting fâșii luminoase sau benzi, separate prin regiuni întunecoase. Spectrele de linii sunt produse de atomi liberi (*spectre atomice*) și servesc la determinarea nivelurilor de energie în atomi. Spectrele de benzi sunt *spectre moleculare*; despre acestea tratează prezentul capitol.

Când o substanță este străbătută de lumina unei surse cu spectru continuu, ea absoarbe fie porțiuni întinse ale spectrului (*absorbție continuă*), fie numai benzi sau chiar, linii (*absorbție selectivă*). Spectrul rezidual, obținut după străbaterea luminii prin substanță, se numește *spectrul de absorbție* al substanței. Spectrele de absorbție pot fi spectre de linii sau de benzi, ca și spectrele de emisie (dar din spectrul de absorbție pot lipsi benzi sau linii ce apar în spectrul de emisie). Spectrele sunt proprietăți caracteristice ale substanțelor. Ele depind de starea substanței, spectrele substanțelor lichide sau dizolvate prezentând benzi mai puțin nete decât spectrele acelorași substanțe în stare gazoasă.

Din motive teoretice și practice, ce vor fi expuse mai departe, se utilizează pentru determinări de spectre trei regiuni spectrale: regiunea microundelor (lungimi de undă,  $\lambda$ , de 0,1 - 10 cm), regiunea infraroșie (1-25  $\mu$ ), regiunea vizibilă și ultravioletă (200-800 nm).

Spectrele se determină cu ajutorul unor aparate numite spectrometre. Acestea sunt de tipuri diferite, după regiunea spectrală pentru care sunt construite. Toate spectrometrele se compun însă din aceleași aparate fundamentale: o sursă luminoasă, un recipient pentru substanță sau celulă de absorbție (servind drept sursă luminoasă când se măsoară un spectru de emisie), un monocromator, un detector și un dispozitiv de măsură și înregistrare a efectelor detectate (v. fig. 27). Uneori celula de absorbție se plasează după monocromator.

În regiunea spectrală a microundelor (0,1-10 cm) se utilizează drept sursă de radiații un tub electronic de construcție specială, numit clistron, care produce microundele într-o cavitate rezonantă sau ghid de unde. Clistronul se distinge de toate celelalte surse luminoase prin faptul că emite radiații perfect monocromatice, așa că utilizarea unui monocromator devine inutilă.

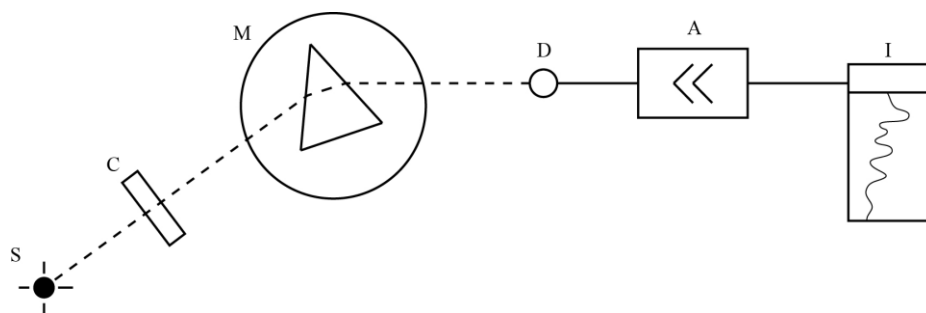


Fig. 27. Schema unui spectrometru (pentru absorbție).

S - sursă luminoasă; C - recipient pentru substanță; M - monocromator;

D - detector; A - amplificator; I - dispozitiv de înregistrare.

În regiunea infraroșie servesc ca surse luminoase verzele de oxizi greu fuzibili (Zr, Th, Ce, surse Nernst) sau de carbură de siliciu (gloabur), încălzite electric la cca. 1500°. În regiunea vizibilă-ultravioletă se folosesc lămpi cu arc sau cu incandescență, precum și tuburi de descărcări electrice, cum sunt tuburile de hidrogen care dau spectre continue.

Celula de absorbție trebuie să aibă ferestre de material transparent pentru radiația utilizată, de ex. NaCl sau KBr în infraroșu, sticlă în vizibil și cuarț în ultraviolet. Celulele pentru microunde au ferestre de mică sau sticlă plexi, iar pereții trebuie să fie buni conducători pentru curenți de înaltă frecvență.

În celulele de absorbție pentru spectrele de microunde, substanța este conținută în stare gazoasă, la presiune foarte joasă (0,1-0,001 mm col. Hg). Determinarea spectrelor în infraroșu și ultraviolet se poate face la substanțe gazoase, lichide, soluții, sau chiar în stare solidă.

Monocromatorul are scopul de a separa radiația în spațiu, după lungimi de undă. Dispozitivul dispersant este o prismă sau o rețea de difracție. Materialul pentru construirea prisme se alege astfel încât să fie transparent și să posede o mare putere de dispersie pentru regiunea spectrală respectivă:

<i>Regiunea spectrală</i>	<i>Lungimea de undă <math>\lambda</math></i>	<i>Materialul prisme</i>
Ultraviolet de vid	100-200 m $\mu$	CaF <sub>2</sub> sau LiF
Ultraviolet	200-400 m $\mu$	Cuarț, NaCl
Vizibil și infraroșu apropiat	400-2000 m $\mu$ (2 $\mu$ )	Sticlă
Infraroșu	2- 6 $\mu$	LiF
	5-15 $\mu$	NaCl
	15-25 $\mu$	KBr

Pentru a putea fi măsurată, radiația ce a traversat substanța trebuie transformată într-o altă formă de energie. La spectrele de microunde se utilizează detectoare cu cristale de germaniu sau siliciu și sisteme de amplificare electronică. Măsurarea frecvenței se face prin metodele tehnicii de radio. În regiunea infraroșie servesc pentru detectare termoelemente, iar în regiunea vizibilă și ultravioletă, celule fotoelectrice. Curentul produs de aceste instrumente este înregistrat, de obicei după o amplificare corespunzătoare, obținându-se curbe de absorbție ca aceea din fig. 30. Pentru regiunea vizibilă și ultravioletă se utilizau înainte plăci fotografice, pentru cea dintâi, chiar ochiul.

În măsurătorile spectrale se folosesc, pentru *lungimea de undă*,  $\lambda$ , următoarele unități de măsură:

$$1 \mu = 10^{-3} \text{ mm} = 10^{-4} \text{ cm}$$

$$1 \text{ m}\mu = 10^{-3} \mu = 10^{-7} \text{ cm}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-1} \text{ m}\mu = 10^{-8} \text{ cm}$$

Frecvența  $\nu$ , a luminii, sau numărul de oscilații pe secundă, se definește prin ecuația:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

în care  $c$  este viteza luminii în vid (cca.  $3 \cdot 10^{10}$  cm/s); unitatea de măsură pentru  $\nu$  este s<sup>-1</sup>, numită și hertz (Hz).

O altă mărime utilizată, *numărul de undă*,  $\nu'$ , se definește:

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

și se exprimă în cm<sup>-1</sup>.

Pentru a indica poziția benzilor de absorbție în curbele spectrale se obișnuiește, din motive practice, să se utilizeze unități diferite. Pentru spectrele din regiunea ultravioletă și vizibilă se folosește lungimea de undă în mμ sau în Å. Pentru regiunea infraroșie se utilizează numerele de undă,  $\nu'$  (în cm<sup>-1</sup>), iar pentru regiunea microundelor, frecvențele  $\nu$ , redată de obicei în MHz (1 megahertz = 10<sup>6</sup> hertz). Regiunea spectrală a microundelor în care se situează frecvențele absorbite de moleculele organice, este aceea dintre 3.000-300.000 MHz (cca. 0,1-10 cm).

Întocmai ca și în atomi, energia se absoarbe și se emite, în molecule, în cuante de energie:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

în care  $h$  este constanta lui Planck. Energia unei cuante fiind proporțională cu frecvența și invers proporțională cu lungimea de undă, ea variază enorm de mult în diferitele regiuni spectrale. Astfel  $\Delta E$  este de ordinul 200 kcal/mol în ultravioletul depărtat, 100 kcal/mol în ultraviolet, 50 kcal/mol în vizibil, 5 kcal/mol în infraroșu și 10<sup>-3</sup> kcal/mol în regiunea microundelor.

Mărimea  $h\nu$  se exprimă de obicei în ergi și se referă la o singură moleculă. Pentru a o transforma în unitățile uzuale în chimie (kcal/mol), se înmulțește cu numărul lui Avogadro,  $N$ , și se împarte la echivalentul mecanic al caloriei,  $q$ :

$$\frac{h\nu N}{q} = \frac{hcN}{q\lambda} = \frac{(6.626 \cdot 10^{-27})(3 \cdot 10^{10})(6.023 \cdot 10^{23})}{(4.184 \cdot 10^7)\lambda} = \frac{2.86 \cdot 10^{-3}}{\lambda} \text{ kcal/mol} \quad (2)$$

Un număr de undă de 1 cm<sup>-1</sup> corespunde unei energii de 2,86 • 10<sup>-3</sup> kcal/mol (sau 1,2395 • 10<sup>-4</sup> eV).

O cantă de lumină reprezintă, în diferitele regiuni ale spectrului, următoarele energii :

Regiunea spectrală	$\lambda$	kcal/mol
Microunde	1 cm = 10 000 μ	2,86 • 10 <sup>-3</sup>
Infraroșu depărtat	100 μ	0,286
Infraroșu apropiat	1 μ = 10 000 Å	28,6
Limita roșie a vizibilului	800 mμ	35,8
Galben	570 mμ	50
Limita violetă a vizibilului	400 mμ	70
Ultraviolet	200 mμ	140
Ultraviolet de vid	150 mμ	193

**Spectre moleculare.** Într-un atom excitat prin absorbția unei cuante de energie radiantă, electronul suferă o tranziție la un nivel de energie superior. Prin revenire la nivelul inițial se emite o cantă de energie egală cu cea absorbită. Atomul nu poate absorbi dintr-un spectru continuu (și nu poate deci emite) decât numai anumite frecvențe proprii, determinate de nivelurile sale de energie (așa cum un diapazon absoarbe un sunet și vibrează prin rezonanță numai dacă frecvența acestui sunet coincide cu propria sa frecvență).

În mod similar se absoarbe (și se emite) energia radiantă și în molecule, cu deosebirea că aici absorbția de energie nu produce o schimbare numai în *energia electronică*, ci și în *energia vibratorie*, precum și în *energia rotatorie* a moleculei. Modificarea energiei vibratorii produce mici deplasări ale atomilor din moleculă, în raport cu pozițiile lor de echilibru. Modificarea energiei

rotatorii determină o schimbare a vitezei de rotație a moleculei. Aceste modificări ale energiei în molecule sunt cuantificate, așa că, în afară de *niveluri de energie electronică*, caracterizate prin numere cuantice electronice ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), moleculele se caracterizează și prin *niveluri de energie vibratorie* ( $v = 0, 1, 2, \dots$ ) și prin *niveluri de energie rotatorie* ( $j = 0, 1, 2, \dots$ ). Între toate aceste niveluri de energie pot avea loc tranziții, ce determină fiecare câte o linie în spectrul moleculei. Din această cauză, spectrele moleculelor sunt diferite de spectrele atomilor și mult mai complicate decât acestea.

Energia necesară pentru a provoca o tranziție între două niveluri rotatorii este foarte mică, de ordinul  $10^{-2} - 10^{-3}$  kcal/mol. De aceea asemenea tranziții sunt provocate de radiațiile din regiunea microundelor. Spectrele de microunde sunt deci *spectre rotatorii* ale moleculelor.

Pentru a produce tranziții între niveluri vibratorii sunt necesare energii de câteva kcal/mol. Acestea corespund absorbției unor frecvențe din regiunea infraroșie a spectrului. O tranziție vibratorie nu poate fi însă realizată singură, ci ea este însoțită întotdeauna de un număr mare de tranziții rotatorii, care cer energie mult mai mică și se manifestă fiecare printr-o linie spectrală. Din contopirea acestora rezultă benzile caracteristice ale spectrelor în infraroșu. Aceste spectre sunt deci *spectre vibratorii-rotatorii*.

Tranzițiile între două niveluri electronice ale moleculei necesită energii încă și mai mari (35-150 kcal/mol, după natura legăturilor excitate), corespunzând regiunii vizibile și ultraviolete a spectrului. Din această cauză, tranzițiile electronice sunt inevitabil însoțite de foarte numeroase tranziții vibratorii și rotatorii, iar *spectrul electronic - vibratoriu - rotativ* rezultat este de obicei alcătuit din benzi late. Cu ajutorul unui spectrograf cu putere de dispersie mare, unele din benzi pot fi separate în mai multe benzi înguste ("structură fină"), iar în unele cazuri se disting chiar liniile rotatorii grupate sub formă de sisteme de benzi vibratorii.

În cele ce urmează ne vom ocupa pe scurt de spectrele rotatorii (spectre de microunde) și de spectrele vibratorii-rotatorii (spectre în infraroșu). Spectrele electronice-vibratorii-rotatorii, din vizibil-ultraviolet, vor fi discutate în vol. II, în legătură cu culoarea compușilor organici.

**Spectre rotatorii (spectre de microunde).** Mișcarea de rotație a moleculelor este cuantificată. Nu sunt posibile decât anumite energii de rotație,  $E_r$ , care în cazul unei molecule biatomice satisfac relația:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) \quad (3)$$

în care  $j$  sunt numerele cuantice rotatorii care, din considerente mecanic cuantice, au valorile 0, 1, 2, 3, ... iar  $I$  este *momentul de inerție* al moleculei. Conform unei reguli valabilă pentru mișcarea de rotație moleculară cuantificată ("regulă de selecție"), la o tranziție între două niveluri de energie rotatorie, numărul cuantic,  $j$ , poate varia numai cu o unitate. Cu ajutorul ecuației 3 se poate afla ușor energia  $\Delta E$ , a unei tranziții rotatorii și din aceasta, cu ajutorul ecuației 1, frecvența liniei spectrale respective. Invers, din  $\Delta E$  determinată experimental se poate afla  $j$ . După cum se

vede, tranziția de la starea fundamentală, lipsită de rotație ( $j = 0$ ), la prima stare excitată de rotație ( $j = 1$ ), necesită o energie:

$$\Delta E = E_{r_1} - E_{r_0} = \frac{h^2}{4\pi^2 I} \quad (4)$$

Introducând constantele se calculează momentul de inerție  $I$ , care, în cazul unei molecule biatomice, este dependent, în modul următor, de masa redusă,  $m$ , a celor doi atomi (cu masele  $m_1$  și  $m_2$ ) și de distanța  $r$  dintre ei:

$$I = mr^2 \quad \left( m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \right) \quad (5)$$

Cunoscându-se masele  $m_1$  și  $m_2$  se poate determina  $r$  cu o precizie de  $\pm 0.0001 \text{ \AA}$ , neatinsă pe nici o altă cale. Metoda spectrelor de microunde este însă limitată în aplicațiile ei. Nu dau spectre de microunde decât moleculele care posedă un moment electric. Nu pot fi deci cercetate molecule biatomice ca  $N_2$ ,  $Cl_2$  etc., hidrocarburile saturate, nici molecule simetrice mai mari.

Momentele de inerție ale moleculelor poliatomice pot fi de asemenea determinate cu ajutorul spectrelor de microunde. Într-o moleculă liniară de  $n$  atomi, uniți între ei prin  $n-1$  legături covalente, nu mai este însă suficient un singur moment de inerție,  $I$ , pentru a determina lungimile legăturilor. Prin înlocuirea succesivă a atomilor moleculei cu izotopi, se determină  $n-1$  momente de inerție, cu ajutorul cărora se pot calcula lungimile celor  $n-1$  legături. Situația este și mai complicată la moleculele tridimensionale, dar în multe cazuri au fost găsite soluții satisfăcătoare. Cu ajutorul spectrelor de microunde se pot determina și momentele electrice ale moleculelor. Folosind așa-numitele “structuri hiperfine”, se pot măsura apoi momentele electrice nucleare cvadrupolare. Acestea dau informații cu privire la repartiția electronilor în molecule (grade de hibridizare, caracterul ionic și caracterul de dublă legătură al legăturilor etc.).

Spectrele de microunde, cercetate abia după 1945 ca o consecință a dezvoltării tehnicii radarului, se dovedesc a fi o prețioasă metodă de investigație a structurii moleculelor. Determinarea lor necesită însă o aparatură specială și interpretarea lor este grea.

**Spectre vibratorii-rotatorii (spectre în infraroșu).** Pentru a descrie apariția unui spectru vibratoriu, vom alege cazul simplu al unei molecule biatomice, de ex.  $H_2$ . Într-o moleculă de acest fel este posibilă un singur fel de vibrație, aceea prin care atomii se apropie și se depărtează unul de altul, oscilând în jurul unei poziții de echilibru. O asemenea oscilație este cel mai bine reprezentată printr-o curbă de energie potențială în funcție de distanța interatomică (fig. 28) în această diagramă, energia este reprezentată pe ordonată, în  $\text{cm}^{-1}$ ; pentru transformare în  $\text{kcal/mol}$  (v. p. 92). Într-o moleculă excitată la nivelul  $v = 4$ , atomii vibrează apropiindu-se până la distanța  $r_{(min)}$  și depărtându-se până la distanța  $r_{(max)}$ . În cursul unui astfel de ciclu vibratoriu, energia moleculei alternează neconținut (de cca.  $10^{14}$  ori pe secundă) între punctele  $L$ ,  $M$  și  $N$  de pe curbă.

După cum s-a arătat în alt loc (p. 65 și fig. 11), orice deplasare a atomilor față de distanța de echilibru, reprezentată prin poziția minimă a curbei, mărește energia potențială a sistemului și

determină apariția unei *forțe elastice de revenire*,  $P$ , care tinde să readucă atomii în poziția de echilibru (întocmai ca într-un pendul mecanic).

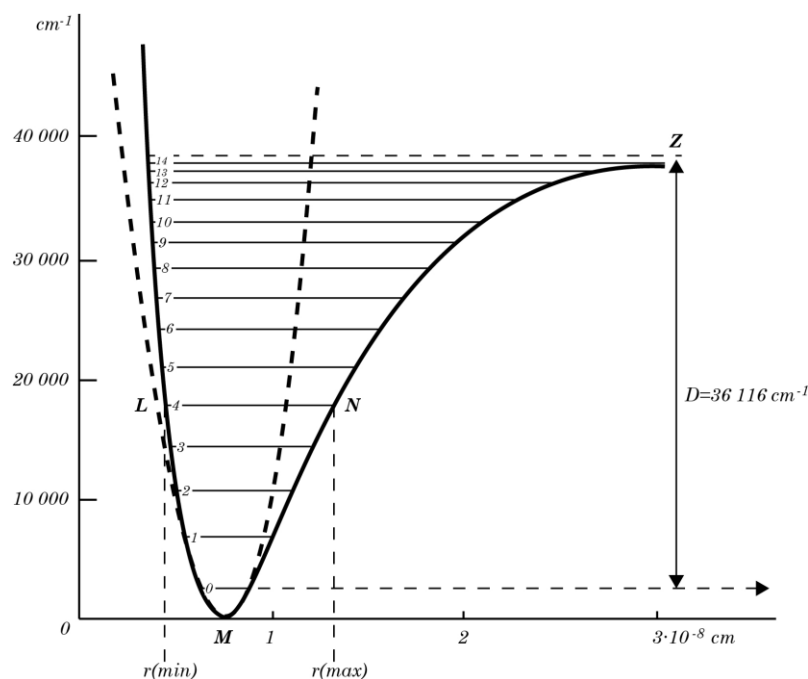


Fig. 28. Curba de energie potențială a moleculei de hidrogen, cu indicarea nivelurilor,  $v$ , de energie vibratorie.

După legea oscilatorilor armonici, forța de revenire este proporțională cu deplasarea  $x$  (în  $cm$ ), a atomilor, de la poziția de echilibru:

$$P = fx \quad (6)$$

Constanta de forță,  $f$  ( $dyn/cm$ ), reprezintă forța de revenire raportată la unitatea de lungime a deplasării.

Frecvența vibratorie fundamentală,  $\nu$ , a unui asemenea oscilator armonic, rezultă din expresia următoare:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (7)$$

în care  $m$  este masa redusă a atomilor (v. ec. 5). Din această ecuație se vede că frecvența vibrațiilor este cu atât mai mică, cu cât masa atomilor este mai mare (v. tabela p. 71); mai rezultă apoi că frecvența vibrațiilor crește în același sens cu energia de legătură dintre atomi, căci constanta de forță,  $f$ , crește paralel cu energia de legătură (p. 134).

Întocmai ca sistemele vibratorii mecanice, un sistem vibrator molecular posedă, pe lângă o vibrație fundamentală, o serie de armonici superioare cu frecvențe și amplitudini mai mari. O descriere satisfăcătoare a fenomenului nu este însă posibilă decât prin aplicarea mecanicii

cuantice, fiindcă vibrațiile atomilor în molecule sunt cuantificate. S-a ajuns, pe această cale, la următoarea expresie pentru energia vibratorie a unui oscilator armonic:

$$E_v = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (8)$$

În ecuația 8,  $v$  sunt *numerele cuantice vibratorii*. Acestea au valorile 0, 1, 2, 3, ... Vibrația fundamentală corespunde tranziției de la nivelul de energie  $v = 0$  la nivelul  $v = 1$ . Uneori se observă și armonici superioare, corespunzând unei tranziții de la nivelul  $v_0 \rightarrow v_2$ . (Frecvența lor este puțin mai mică decât  $2\nu$ , din cauza caracterului anarmonic al vibrației, arătat mai jos.)

Examinarea ecuației 8 arată că, în starea fundamentală, când  $v = 0$ , energia  $E_0$  nu este egală cu zero, ci are valoarea  $h\nu/2$ . Această energie, numită *energia punctului zero*, reprezintă cea mai joasă energie pe care o poate poseda sistemul. Atomii moleculei efectuează deci vibrații chiar în starea fundamentală.

Un oscilator armonic, de tipul descris prin ecuația 8 poate fi reprezentat printr-o curbă de energie potențială simetrică, în formă de parabolă (curba punctată din fig. 28) și cu nivelurile de energie la distanțe egale. Curba de energie potențială efectivă, redată în fig. 28, este aceea a unui oscilator anarmonic. Ea corespunde unei ecuații empirice derivând din ecuația 8, completată cu termeni aditivi (ecuație Morse). Nivelurile de energie vibratorie din fig. 28 sunt din ce în ce mai apropiate, cu cât crește energia (și amplitudinea) lor. Ele converg spre o limită superioară,  $Z$ , dincolo de care urmează o regiune de absorbție continuă. La nivelul  $Z$ , amplitudinea oscilațiilor este atât de mare încât legătura dintre atomi se rupe. La molecula de hidrogen, acest nivel este situat la  $36\,116\text{ cm}^{-1}$  deasupra nivelului punctului zero, ceea ce corespunde unei energii  $D = (36116) \times (2,86 \cdot 10^{-3}) = 103,3\text{ kcal/mol}$ . Aceasta este *energia de disociere* a moleculei  $\text{H}_2$ , care se determină, pe calea aceasta, cu mare precizie.

După cum s-a mai spus, spectrele vibratorii sunt totdeauna combinate cu frecvențe rotatorii. Ne putem imagina fenomenul astfel: fiecare nivel vibratru din fig. 28 este de fapt compus dintr-o succesiune de niveluri rotatorii, de energie apropiată. O tranziție vibratru este însoțită de un mare număr de tranziții rotatorii, de ex. între nivelurile rotatorii ținând de nivelul vibratru  $v = 0$  și cele ținând de  $v = 1$ . Aceasta complică mult spectrele vibratorii-rotatorii. Totuși, până la descoperirea spectrelor de microunde, tranzițiile rotatorii nu erau cunoscute decât din studiul spectrelor vibratorii-rotatorii, și calea aceasta este și în prezent singura aplicabilă la moleculele cu moment electric zero (ce nu dau spectre de microunde).

La moleculele poliatomice, analiza spectrelor în infraroșu este complicată prin posibilitățile mai numeroase de vibrație și rotație. În afară de vibrații de alungire (numite și vibrații de întindere sau de valență) sunt posibile și vibrații de deformație (fig. 29), de torsiune etc. La un număr destul de mare de molecule cu structuri nu prea complicate, a fost posibil să se identifice toate vibrațiile moleculare care produc frecvențele în spectrul de absorbție. Aceste operații de identificare ale benzilor sunt facilitate de “regulile de selecție”, potrivit cărora unele vibrații



moleculare nu dau naștere la frecvențe în spectru. Astfel, pentru a da naștere unei frecvențe în infraroșu nu este necesar ca molecula să posede un moment electric permanent (ca la spectrele, rotatorii), ci este suficient ca vibrația să producă o variație a momentului electric pe ansamblul moleculei. Vibrațiile complet simetrice care nu modifică momentul electric nu dau naștere la absorbție în infraroșu. Din această cauză, molecula de hidrogen,  $H_2$ , și alte molecule biatomice compuse din atomi identici, de ex.  $Cl_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  etc., nu absorb în infraroșu.

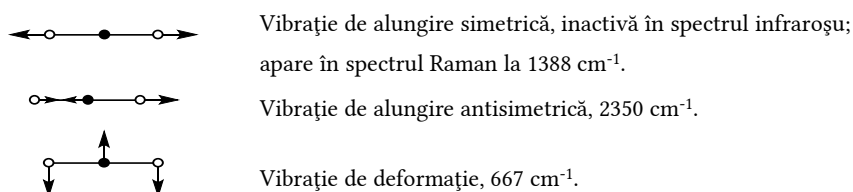


Fig. 29. Frecvențe din spectrul în infraroșu al moleculei de bioxid de carbon

O moleculă cu  $n$  atomi poate da naștere la  $3n-6$  frecvențe vibratorii ( $3n-5$ , în cazul unei molecule liniare). Unele dintre acestea fiind identice (degenerate) nu apar separat în spectru (altele sunt “interzise prin regulile de selecție”). O moleculă simplă, cum este clorometanul,  $CH_3Cl$ , ce conține cinci atomi, ar trebui să dea  $(3 \times 5) - 6 = 9$  frecvențe. În spectru apar însă numai șase frecvențe distincte (“discrete”) căci sunt trei perechi de frecvențe identice (“dublu degenerate”). Considerând molecula ca o împreunare de oscilatori diatomici, se vede imediat că una din frecvențe este datorită legăturii C-Cl și trei frecvențe, legăturilor C-H (dintre care două sunt degenerate). Celelalte trei frecvențe trebuie deci să fie de tipul frecvențelor de deformare.

*Frecvențe în infraroșu ale moleculei  $CH_3Cl$*

2966 $\text{cm}^{-1}$	C-H	alungire	} nedegenerate
1355	$CH_3$	deformație	
732	C-Cl	alungire	
3042	C-H	alungire	} dublu degenerate
1455	$CH_3$	deformație	
1015	$CH_3$	torsiune	

Printre moleculele cele mai complicate la care a fost posibilă o analiză completă a spectrului și stabilirea tipului de vibrație a benzilor se numără și benzenul, la care studiul este facilitat de simetria avansată a moleculei. La molecule mai complicate se pot trage concluzii importante privitor la structură prin studiul empiric al spectrelor în infraroșu.

Prin folosirea frecvențelor vibratorii și a momentelor de inerție determinate din spectrele în infraroșu, s-a reușit, cu ajutorul mecanicii statistice, să se calculeze o funcție termodinamică importantă, *entropia moleculară*, la câteva substanțe cu structură nu prea complicată. Valorile aflate pe această cale constituie o verificare importantă a celor determinate prin metode calorimetrice și sunt de mare folos pentru calculul echilibrelor chimice (p. 151).

*Constantele de forță,  $f$* , despre a căror determinare s-a vorbit mai sus, sunt proprietăți caracteristice ale legăturilor covalente. Ele prezintă un paralelism marcat cu energiile de legătură (dar nu trebuie confundate cu acestea). Constantele de forță ale legăturilor C-C, C=C și C≡C sunt 4,5, 9,8 respectiv  $15,6 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$  și variază deci, după cum se vede, paralel cu lungimile (p. 61) și cu energiile de legătură (p. 96) ale acestor legături. Din constantele de forță se pot trage concluzii asupra naturii legăturii, de ex. în cazul oxidului de carbon ( $18,6 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ ) și a izonitrililor, ale căror constante de forță coincid ca ordin de mărime cu valorile găsite pentru alte triple legături.

**Spectroscopie empirică în infraroșu.** În anii din urmă, spectrele în infraroșu sunt întrebuințate tot mai des și cu mare succes, pentru stabilirea structurii compușilor organici. Prin construirea în serie de spectrofotometre de infraroșu, cu înscriere automată a curbelor de absorbție, metoda a devenit accesibilă oricărui laborator de chimie organică.

Una din aplicațiile curente ale spectroscopiei în infraroșu este la identificarea substanțelor (solide, lichide sau gazoase). Fiecare substanță posedă un spectru în infraroșu caracteristic, deosebit de al oricărei alte substanțe, un fel de “amprentă digitală” a sa (v. un exemplu, fig. 30). Prin măsurarea intensității benzilor de absorbție caracteristice, se pot doza cantitativ anumite componente ale amestecurilor, de ex. alchenele în benzine.

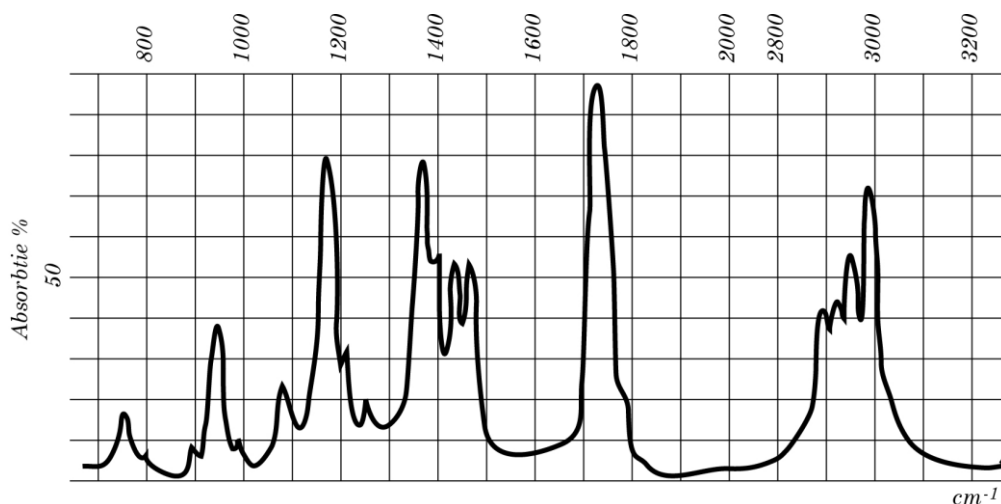


Fig. 30. Spectrul în infraroșu al metil-etil-cetonei,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ .

Benzile de la  $2850\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$  sunt determinate de vibrații de alungire ale grupelor  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}_3$ ; banda de la  $1720 \text{ cm}^{-1}$  de vibrația de alungire a grupei  $\text{C}=\text{O}$ ; banda de la  $1470 \text{ cm}^{-1}$  de vibrația de deformare antisimetrică a grupei  $\text{CH}_3$  nelegată direct de  $\text{CO}$ ; banda de la  $1370 \text{ cm}^{-1}$  de vibrația de deformare simetrică  $\text{CH}_3$ ; banda de la  $1170 \text{ cm}^{-1}$  de o vibrație a grupei  $\text{CO}$ .

Pe de altă parte, prin efectuarea spectrelor unui mare număr de substanțe și compararea lor, s-a stabilit că fiecare tip de legătură se manifestă prin una sau mai multe “frecvențe” (redate ca numere de undă, în  $\text{cm}^{-1}$ ), ce nu sunt decât puțin influențate de celelalte legături din moleculă. Spectrele în infraroșu servesc deci, în primul rând, pentru a recunoaște prezența anumitor legături într-o moleculă.

Frecvențele benzilor de absorbție ale legăturilor simple C-C ( $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ ) nu sunt caracteristice fiindcă coincid cu frecvențele altor legături simple între atomi cu mase nu prea diferite, cum sunt legăturile C-O, C-N (v. tabela 7). Au însă valori mult diferite frecvențele legăturilor între atomi cu mase diferite (H cu C, S, P etc.) sau legăturile duble și triple.

Astfel, grupa metil prezintă o bandă la  $2872 \text{ cm}^{-1}$ , care corespunde vibrațiilor de întindere sincrone ale celor trei legături C-H și o altă bandă la  $2962 \text{ cm}^{-1}$ , datorită unei vibrații antisimetrice, în care o legătură C-H se contractă, în timp ce celelalte două se extind. Grupa  $\text{CH}_2$  se manifestă de asemenea prin două frecvențe, una datorită unei vibrații antisimetrice ( $2926 \text{ cm}^{-1}$ ), cealaltă, unei vibrații simetrice ( $2853 \text{ cm}^{-1}$ ). Alte frecvențe au fost atribuite unor vibrații de deformare și, la compuși nesaturați și aromatici, unor vibrații “în afara planului” moleculei.

Caracteristice sunt, pe de altă parte, frecvențele produse de legăturile multiple C=C, C=O, C=N, C≡N etc. care permit o ușoară identificare a acestor grupe. Prin conjugare, frecvențele acestor grupe suferă deplasări, în general spre frecvențe mai joase (lungimi de undă mai mari), ceea ce permite stabilirea vecinătăților acestor grupe în molecule (v. în tabela 7, aldehydele, cetonele și acizii, precum și derivații  $\alpha,\beta$ -nesaturați ai lor).

Moleculele simetrice, cu multe vibrații echivalente, se caracterizează prin spectre cu frecvențe puține (benzen, ferocen, ionul de tropiliu).

Tabela 7

*Frecvențe în infraroșu ale principalelor legături chimice (în  $\text{cm}^{-1}$ )*

1. Legături ale hidrogenului		4. Legături duble	
C-H compuși saturați	2800-3000	C=C alchene	1620-1680
C-H alchene, $-\text{CH}_2$	3075-3095	C=C=C alenă	1965, 1070
C-H alchine, $=\text{CH}-\text{C}$	3000-3030	C=C-C=C	cca. 1600
C-H alchine, $\equiv\text{CH}$	3300	C=C clorură de vinil	1608
C-H compuși aromatici	3030	C=C acroleină	1618
O-H alcooli	3590-3650	C=O aldehide	1720-1740
O-H acizi (dimeri)	2500-3000	C=O aldehide $\alpha,\beta$ -nesat.	1680-1705
N-H amine	3300-3370	C=O cetone	1705-1725
2. Legături simple		C=O cetone $\alpha,\beta$ -nesat.	1665-1685
C-C compuși alifatici	990-1100	C=O acizi	1700-1725
C-O alcooli prim.	1050	C=O acizi $\alpha,\beta$ -nesat.	1690-1715
C-O alcooli sec.	1100	COO <sup>-</sup> ioni de carboxilat	1550-1610
C-O alcooli terț.	1150	C=O ester	1735-1750
C-N amine	1030	C=O amide	1650-1690
C-Cl primar	650	C=N acetaldazină	1630
C-Br primar	560	N=N azometan	1575
C-I primar	500	NO <sub>2</sub> nitro-derivați	1300-1350, 1500-1560
3. Legături aromatice		5. Legături triple	
C-C inele arom.	1575-1625	C≡C alchine monosubst.	2100-2140
C-C benzen	1605	C≡C alchine disubstit.	2190-2260
C-C clorbenzen	1581	C≡N nitrili saturați	2240-2260
C-C nitrobenzen	1587		

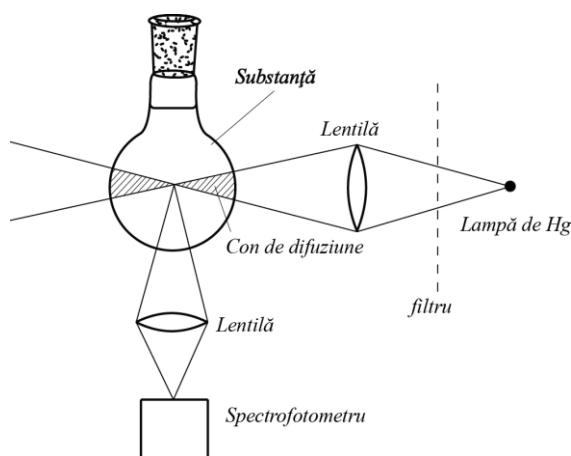


Fig. 31. Efectul Raman. Schema dispozitivului experimental

**Spectre Raman.** Înrudite cu spectrele în infraroșu, prin faptul că sunt determinate ca și acestea de vibrații ale moleculelor dar diferind mult de ele prin modul de excitație, sunt spectrele Raman ale substanțelor. Fenomenul acesta (prevăzut de Smekal, 1923, pe baza teoriei cuantelor și observat experimental de Raman și independent de Mandelstam, 1928) se aseamănă la prima vedere cu difuzia luminii printr-o suspensie coloidă. Dispozitivul experimental (fig. 31) se compune dintr-o sursă de lumină monocromatică (de obicei o lampă cu vapori

de mercur, prevăzută cu un filtru ce lasă să treacă o singură lungime de undă sau numai puține linii), un recipient pentru substanță (care poate fi solidă, lichidă sau gazoasă) și dintr-un spectrofotometru care permite analiza luminii difuzate, în direcție perpendiculară pe direcția de propagare a luminii incidente. Efectul Raman se deosebește de difuzia obișnuită prin faptul că spectrul obținut mai conține, în afară de lungimea de undă inițială, ce produce excitația (difuzie normală), un număr de linii cu lungimea de undă mai mare decât aceasta ("linii Stokes"), iar uneori și linii cu lungime de undă mai mică ("linii anti-Stokes"). Diferența dintre numărul de undă,  $\nu'$ , al liniei inițiale și numărul de undă al uneia din noile linii se numește de obicei "frecvență Raman" ( $\text{cm}^{-1}$ ). Aceste frecvențe Raman sunt independente de lungimea de undă a luminii inițiale și sunt caracteristice pentru substanța cercetată.

În figura 32 este redat spectrul Raman al tetraclorurii de carbon lichide, împreună cu spectrul lămpii de mercur ce îl excită. După cum se vede, linia mercurului cu lungimea de undă 4047 Å dă naștere la trei frecvențe Raman relativ tari, la 218, 314 și 459  $\text{cm}^{-1}$  și la două frecvențe mai slabe, la 762 și 790  $\text{cm}^{-1}$ , toate deplasate în direcția lungimilor de undă mai mari (frecvențelor mai mici). Linia mercurului de 4358 Å dă naștere aceluiași frecvențe Raman, deplasate în aceeași direcție, dar în același timp dă naștere și unor linii anti-Stokes, cu aceleași frecvențe, dar deplasate spre lungimile de undă mai mici.

Efectul Raman se poate explica astfel: prin absorbția unei cuante de energie a radiației incidente monocromatice, molecula suferă o excitație la un nivel electronic superior. După un timp foarte scurt, molecula excitată emite o cantă de energie, devenind o minusculă sursă luminoasă. Dacă molecula revine la același nivel vibratoriu ca înainte de absorbție, cuanta emisă are aceeași energie și frecvența luminii emise va fi aceeași ca a luminii incidente; se produce o simplă difuzie a luminii în molecula respectivă. Dacă molecula are, după emisie, un nivel vibratoriu mai înalt (de ex.  $\nu_1$ ) decât înainte de absorbție ( $\nu_0$ ), cuanta emisă are o energie mai mică decât cea absorbită; diferența celor două energii,  $\Delta E$ , este egală cu diferența celor două niveluri  $\nu_1 - \nu_0$ .  $\Delta E$  se află din frecvența Raman, cu ajutorul ecuației  $\Delta E = h\nu$ .

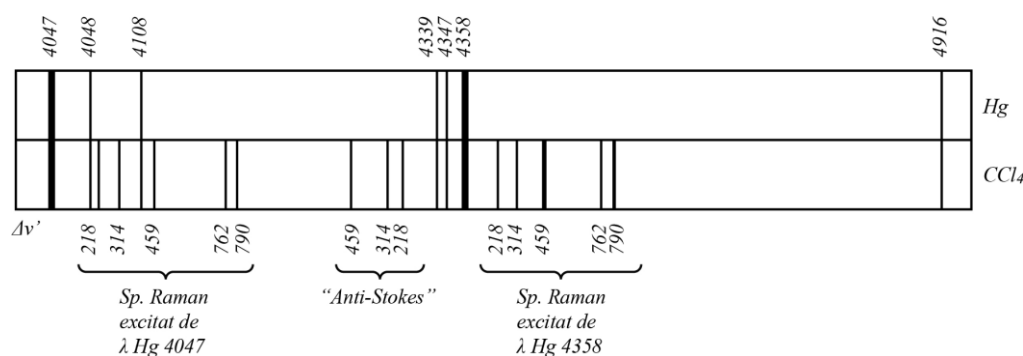


Fig. 32. Spectrul Raman al tetraclorurii de carbon, excitat de liniile mercurului cu  $\lambda = 4358$  și  $4047 \text{ \AA}$

Se poate însă întâmpla ca o parte din molecule să se afle inițial la nivelul  $\nu_1$  și să revină după emisie la nivelul  $\nu_0$ . În acest caz se emite o linie anti-Stokes, dar cu aceeași frecvență  $\nu$ . Fenomenul este în realitate puțin mai complicat fiindcă, în afară de nivelele vibratorii, intervin și nivelele rotatorii, în același mod ca la absorbția luminii infraroșii.

După cum se vede, aceleași niveluri de energie determină atât efectul Raman cât și tranzițiile vibratorii-rotatorii. De aceea, spectrele Raman conțin, în general, aceleași frecvențe ca spectrele în infraroșu. Sunt însă unele deosebiri importante, datorită faptului că sunt valabile alte reguli de selecție, la cele două tipuri de spectre. (O vibrație a atomilor în moleculă nu dă naștere unei frecvențe în infraroșu decât numai dacă produce o variație a momentului electric, adică a polarizației moleculei, în timp ce apariția unei frecvențe Raman necesită numai o variație a polarizabilității; v. p. 103.) De aceea, unele frecvențe care lipsesc din spectrul Raman apar în spectrul infraroșu și invers. Astfel vibrația de alungire simetrică a moleculei de  $\text{CO}_2$ , care este inactivă în spectrul infraroșu (v. fig. 29), se manifestă sub forma unei frecvențe Raman, la  $1388 \text{ cm}^{-1}$ . În felul acesta spectrele în infraroșu și spectrele Raman se completează într-un mod foarte bine venit.

## 2. MOMENTE ELECTRICE ALE MOLECULELOR ORGANICE

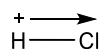
Orice moleculă conține un sistem complex de sarcini pozitive și negative, distribuite în spațiu (nuclee și electroni). În același mod în care se definește centrul de greutate al unui obiect, se pot imagina, într-o moleculă, centre de greutate ale sarcinilor pozitive și negative. Acestea nu se suprapun întotdeauna. Moleculele în care centrul sarcinilor pozitive nu coincide cu centrul sarcinilor negative se numesc *molecule polare*. Astfel de molecule sunt *dipoli electrici*; ele posedă

un *moment electric*. Momentul electric,  $\mu$ , este produsul sarcinii,  $q$ , cu distanța,  $r$ , dintre centrele de greutate ale sarcinilor:

$$\mu = q \cdot r \quad (1)$$

Sarcina electrică elementară (sarcina unui electron sau a unui proton) este de ordinul de mărime  $10^{-10}$  u.e.s. (unități electrostatice). Distanța dintre sarcini este de același ordin de mărime ca distanțele interatomice, adică  $10^{-8}$  cm. În consecință, ordinul de mărime al momentului electric este  $10^{-10} \cdot 10^{-8} = 10^{-18}$  u.e.s. x cm. Mărimea  $10^{-18}$  u.e.s. x cm se numește o unitate Debye sau un debye și se notează cu simbolul D.

Momentul electric al unei molecule se caracterizează nu numai prin mărimea, ci și prin direcția sa. Momentul electric este deci o mărime vectorială și se reprezintă printr-o săgeată îndreptată de la polul pozitiv la polul negativ al dipolului (polul pozitiv notându-se cu semnul +). În cazul unei molecule biatomice, direcția momentului coincide cu linia dreaptă ce trece prin centrele celor doi atomi:



Mărimea sarcinilor electrice parțiale, ce determină momentul moleculelor polare, se poate evalua, de ex. în cazul moleculei acidului clorhidric, din următoarele considerații elementare. Distanța interatomică în acidul clorhidric gazos, uscat, determinată cu ajutorul spectrului în infraroșu, este 1,27 Å. Dacă acidul clorhidric gazos ar fi compus dintr-un ion  $\text{H}^+$  și un ion  $\text{Cl}^-$ , știindu-se că sarcina electrică elementară este  $4,80 \cdot 10^{-10}$  u.e.s., momentul electric ar trebui să fie:

$$\mu = 4,80 \cdot 10^{-10} \cdot 1,27 \cdot 10^{-8} = 6,09 \cdot 10^{-18} \text{ u.e.s. x cm} = 6,09 \text{ D}$$

În realitate, momentul electric al acidului clorhidric uscat, determinat experimental, este 1,08 D. Rezultă de aici că molecula acidului clorhidric nu este compusă din doi ioni, ci din doi atomi uniți printr-o legătură covalență, care este însă polarizată. Sarcinile fracționare care determină polaritatea legăturii sunt mai mici decât sarcinile ionice întregi sau, mai exact, distanța dintre centrele de greutate ale sarcinilor pozitive și negative este mult mai mică decât lungimea legăturii.

**Teoria fizică a momentului electric.** Substanțele organice sunt rele conducătoare de electricitate, adică izolatoare sau *dielectrice*. Proprietatea aceasta variază de la o substanță la alta. La introducerea unei substanțe dielectrice între plăcile unui condensator electric, capacitatea,  $C$ , a condensatorului crește, în raport cu valoarea,  $C_0$ , măsurată în vid, adică intensitatea câmpului electric scade. (Măsurarea capacității condensatoarelor electrice se efectuează cu ajutorul unei punți de capacitate, alimentată cu curent de înaltă frecvență.) Raportul dintre intensitatea câmpului electric în vid,  $E_0$ , și intensitatea câmpului,  $E$ , în mediul material al substanței, se numește *constantă dielectrică*,  $\epsilon$ . Constanta dielectrică astfel definită are întotdeauna valori numerice supraunitare. Ea este o măsură a proprietății dielectrice a substanței:

$$\epsilon = \frac{E_0}{E} = \frac{C}{C_0} \quad (2)$$

Fenomenul acesta macroscopic a fost explicat, încă de mult, prin polarizarea electrică a moleculelor substanței. Sub influența câmpului electric, *orice* moleculă suferă o deplasare a

sarcinilor pozitive în raport cu sarcinile negative. Molecula devine astfel un *dipol temporar* sau *indus*, cu polii săi în direcția polilor de semn contrar ai condensatorului, micșorând astfel intensitatea câmpului electric,  $E$ .

Întreg acest efect, adică formarea dipolilor temporari și orientarea lor în câmpul electric, se numește *polarizație*. Dipolii temporari posedă un moment electric indus,  $m$ , care este proporțional cu intensitatea câmpului electric,  $E$ :

$$m = \alpha E \quad (3)$$

Constanta  $\alpha$ , numită *polarizabilitate*, este o proprietate caracteristică a fiecărei substanțe. Între constanta dielectrică,  $\epsilon$ , și momentul electric, indus,  $m$ , al substanței există, conform teoriei electrostatice, următoarea relație:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} v = \frac{4\pi}{3} n \frac{m}{E} \quad (4)$$

În această ecuație,  $n$  este numărul de molecule conținut în volumul  $v$  cm<sup>3</sup> de substanță. Pentru motive evidente este practic a raporta efectul la un mol de substanță, înlocuindu-se  $v$  prin volumul molecular  $V$ . După cum se știe,  $V = M/d$ , în care  $M$  este greutatea moleculară și  $d$  densitatea substanței. În acest caz,  $n$  devine egal cu numărul lui Avogadro,  $N$ . Înlocuind, în sfârșit,  $m$  prin valoarea sa din relația 3, se obține *polarizația moleculară*,  $P_m$  (ecuația Mosotti-Clausius, 1850, 1874):

$$P_m = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (5)$$

Cu ajutorul acestei ecuații se poate calcula  $\alpha$ , dacă se cunosc  $\epsilon$ ,  $M$  și  $d$  ale substanței considerate ( $N$  fiind o constantă). După cum s-a mai spus, polarizabilitatea,  $\alpha$ , este o proprietate a substanței; o valoare numerică mare a constantei  $\alpha$  indică o separație ușoară a sarcinilor electrice în moleculă, sub influența câmpului electric. Dimensiunea fizică a constantei  $\alpha$  este un volum, iar unitatea de măsură este cm<sup>3</sup>•mol<sup>-1</sup> (căci  $\epsilon$  și  $N$  sunt numere adimensionale, iar raportul  $M/d$  are dimensiunea volum•mol<sup>-1</sup>).

Conform ecuației 5, polarizația moleculară,  $P_m$ , este o funcție independentă de temperatură (ecuația 5 nu conține un termen de temperatură). Verificarea experimentală s-a făcut măsurându-se  $\epsilon$  (și  $d$ ) la diferite temperaturi și introducând valorile în ecuație. La unele substanțe,  $P_m$  rămâne constantă; la altele dimpotrivă variază, și anume scade cu temperatura. P. Debye (1912) a arătat că moleculele acestor substanțe din urmă sunt *dipoli electrici permanenți*, adică ele posedă un *moment electric*. Dipolii permanenți tind să se orienteze în câmpul electric în același mod ca dipolii temporari; orientării lor i se opun însă mișcările termice ale moleculelor, care imprimă acestora mișcări și orientări dezordonate. Orientarea este deci cu atât mai imperfectă, cu cât temperatura este mai ridicată.

Pentru a ține seama de acest efect, ecuația 5 se completează, după Debye, astfel:

$$P_m = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (6)$$

În această expresie,  $\mu$  este momentul electric al moleculei,  $T$  este temperatura absolută, iar  $k$  este constanta lui Boltzmann ( $k = R/N$ ).

După cum se vede, ecuația 6 este o expresie de forma generală:

$$P_m = a + \frac{b}{T} \quad (7)$$

în care termenul  $\alpha$  reprezintă *polarizația moleculară indusă* iar  $b/T$  reprezintă *polarizația moleculară de orientare*, dependentă de temperatură. Pentru a afla momentul electric,  $\mu$ , trebuie să se cunoască deci valoarea mărimii  $b$ . Pentru aceasta se măsoară  $\varepsilon$  și  $d$  la mai multe temperaturi  $T$  și se calculează valorile  $P_m$  pentru fiecare din aceste temperaturi. Înscriind într-o diagramă valorile  $1/T$  pe abscisă și  $P_m$  pe ordonată, se obține o dreaptă a cărei pantă este egală cu  $b$  ( $= 4\pi N\mu^2/9k$ ); din valoarea aceasta se calculează  $\mu$ . Ordonata la origine corespunde valorii termenului  $a$ . În cazul când moleculele substanței sunt nepolare,  $b = 0$ , și se obține o dreaptă paralelă cu abscisa.

Ecuația 6 pornește de la premisa unor molecule cu mișcări complet dezordonate. De aceea, ea se aplică riguros numai în cazul gazelor. În soluție, moleculele sunt în parte orientate prin asocieri dipol-dipol. De aceea, când din motive experimentale constanta dielectrică nu se poate măsura decât la substanța în soluție (în dizolvanți nepolari, ca hexanul sau benzenul) se aleg soluții diluate, în care asociația este mai slabă. Nu se poate însă elimina asocierea moleculelor substanței cu ale dizolventului. De aceea, momentele electrice determinate în soluție diferă puțin de cele determinate în stare gazoasă.

O metodă mai simplă, dar mai puțin exactă, pentru determinarea momentului electric, așa-numita “metodă optică”, necesită o singură determinare a constantei dielectrice și o determinare a indicelui de refracție (p. 115) (precum și a densității) la aceeași temperatură. În conformitate cu teoria electromagnetică a luminii (Maxwell), între constanta dielectrică,  $\varepsilon$ , și indicele de refracție,  $n$ , există următoarea relație:

$$\varepsilon = n^2 \quad (8)$$

Înlocuind în 5 se obține o funcție nouă, refracția moleculară,  $R_m$  (v. și p. 116), din care apoi se poate calcula  $\alpha$ :

$$R_m = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N\alpha \quad (9)$$

Fenomenul fizic ce stă la baza acestei ecuații este următorul: lumina fiind o undulație electromagnetică, ea determină în molecule o deplasare a sarcinilor electrice, analoagă celei produse de un câmp electric alternativ. Totuși, din cauza frecvenței foarte mari a luminii (în comparație cu frecvențele folosite pentru măsurarea constantei dielectrice) dipolii permanenți nu au timpul să-și schimbe orientarea în câmpul electric al undelor luminoase. De aceea prin ecuația



9 se determină numai termenul  $a$  din ecuația 7, deci  $R_m = a$ . Cum pe de altă parte, din determinarea constantei dielectrice și din ecuația 6 se află  $P_m$ , se cunosc toate datele necesare pentru a calcula momentul electric, căci  $P_m - R_m = b/T$ .

Există totuși o deosebire, de care trebuie să se țină seama, între polarizațiile induse,  $a$ , calculate prin cele două metode. Din cauza frecvenței mari și a timpului prea scurt între două vibrații, lumina produce numai o deplasare a electronilor (care au masă mică), nu și a nucleelor atomilor. Mărimea  $a$  poate fi considerată ca suma a doi termeni, *polarizația indusă a electronilor*,  $P_E$ , și *polarizația indusă a nucleelor*,  $P_N$ :

$$a = P_E + P_N \quad (10)$$

Prin metoda refracției luminii se măsoară numai polarizația indusă a electronilor, nu și a nucleelor. Cu alte cuvinte:  $R_m = P_E$ , așa că:  $P_m - R_m = b/T + P_N$ . Prin urmare,  $a$  determinat prin metoda optică are valori prea mici și i se aplică, de aceea, în practică, o corecție empirică de 10%.

O metodă nouă, exactă, pentru determinarea momentelor electrice, bazată pe efectul Stark (dublarea liniilor din spectrele rotatorii în câmpul electric), a progresat mult în timpul din urmă, o dată cu dezvoltarea spectroscopiei de microunde.

**Relații între momentele electrice și structura moleculară.** Prin metodele descrise mai sus se determină momentul electric global al moleculei. Acesta este suma vectorială a momentelor tuturor legăturilor din moleculă. În cazul unei molecule simple, cum este molecula apei, compusă numai din două legături HO, se pot calcula momentele legăturilor, după regulile calculului vectorial. Pentru aceasta este suficient să se cunoască unghiul de valență ( $104,5^\circ$ ) și momentul electric global (1,84 D); principiul calculului reiese din fig. 33.

În mod similar se calculează momente de legătură, de ex.:

	N-H	O-H	S-H	C-N	C-O	C-Cl	C-Br	C=O
D =	1,3	1,5	0,7	1,0	1,2	1,9	1,8	2,7

Cu ajutorul acestor date se pot calcula, folosind regulile calculului vectorial, momentele moleculelor mai complicate. Se observă însă, întocmai ca în cazul distanțelor interatomice, abateri mari de la aditivitatea simplă. Acestea se datoresc, în primul rând, faptului că dipolul creat într-o legătură, de prezența unui atom electronegativ, induce momente electrice și în alte legături ale moleculei, sau modifică momentele acestora, ceea ce complică întregul aspect al repartiției sarcinilor în moleculă. Această interacțiune internă a momentelor de legătură este de fapt o consecință a polarizabilității moleculelor și este una din cauzele care determină caracterul chimic complex al substanțelor. Din cele de mai sus conchidem că nu este prudent să se tragă concluzii cu privire la structura moleculelor decât din *diferențe mari* ale momentelor electrice.

S-a crezut multă vreme că momentul electric al legăturilor este determinat numai de diferența de electronegativitate dintre atomii legați covalent (v. p. 37). Deși aceasta este cauza principală a apariției momentelor electrice ale legăturilor, ea nu este singura.

Un rol important joacă așa-numitul *moment dipolar atomic*, care se datorește gradului diferit de hibridizare al legăturilor din moleculă. După cum s-a mai spus (p. 63), un atom devine cu atât mai electronegativ, iar legăturile sale mai polare, cu cât are un conținut mai mare de orbital s. Astfel, legăturile C-H din acetilenă ( $sp$ ) și etenă ( $sp^2$ ) au

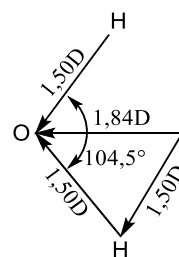
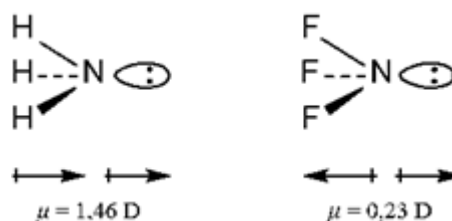
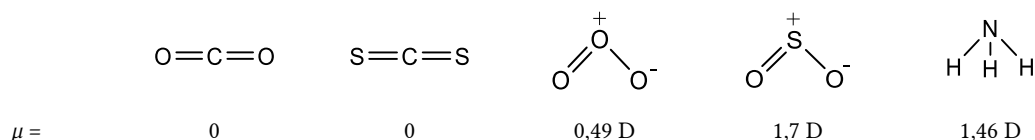


Fig. 33. Diagramă vectorială arătând momentul electric al apei, ca suma momentelor celor două legături OH

momente de legătură de cca. 1,0 D și 0,6 D, atomul C fiind polul negativ al dipolului. (Aceste momente au fost evaluate din intensitățile benzilor acestor legături în spectrele în infraroșu.) Polaritatea mare a legăturilor C-H din acetilenă explică eliminarea ușoară a protonului la formarea de compuși metalici ai acetilenei. În mod normal, momentul atomic este inclus în momentul de legătură. El se manifestă însă, uneori puternic, la moleculele cu electroni neparticipanți, prin compensarea momentelor de legătură. Astfel, fluorura de azot are un moment electric mai mic decât amoniacul, deși legătura N-F este desigur foarte polară și unghiurile de valență, în cele două molecule, nu prea deosebite ( $102^\circ$  și  $107^\circ$ ). În fluorura de azot momentul dipolar atomic fiind de sens opus, se compensează în mare parte momentele legăturilor N-F:



*Efecte de simetrie.* Fiind rezultanta însumării vectoriale a momentelor de legătură, momentul electric global al unei molecule depinde evident, într-o mare măsură, de simetria acesteia. Astfel, moleculele  $\text{CO}_2$  și  $\text{CS}_2$ , deși compuse din legături polare, sunt nepolare, în timp ce molecule ca  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  și  $\text{NH}_3$  au momente electrice diferite de zero, ceea ce dovedește că au forme angulare sau piramidale (molecula de  $\text{NH}_3$  este o piramidă turtită cu o înălțime de  $0,38 \text{ \AA}$  și unghiuri de valență de  $107^\circ$ ):

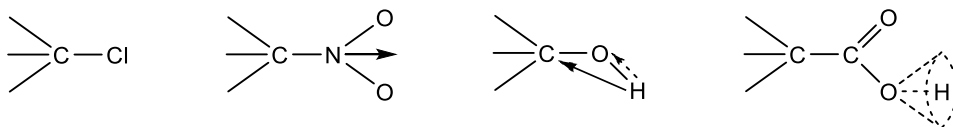


Tetraclorura de carbon,  $\text{CCl}_4$ , este nepolară, ca și metanul,  $\text{CH}_4$ . Din cauza simetriei tetraedrice a acestor molecule, momentele electrice ale celor patru legături se compensează exact. Derivații parțial clorurați ai metanului,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  și  $\text{CHCl}_3$  sunt însă polari (v. mai departe).

Hidrocarburile saturate, indiferent dacă au catene liniare, ramificate sau ciclice și indiferent de lungimea acestora, sunt nepolare, deși legăturile C-H din acești compuși (cu hibridizare  $sp^3$ ) posedă un mic moment electric (cca. 0,3 D; evaluat din spectrele în infraroșu). (Polul negativ al legăturii C-H este probabil la hidrogen.) Urmează de aici că momentele tuturor legăturilor C-H se compensează reciproc, chiar în moleculele cu simetrie redusă. Acest fapt este o consecință a structurii tetraedrice a metanului. În această hidrocarbură, momentul unei legături C-H este compensat de momentele celorlalte trei legături C-H. Aceasta înseamnă că proiecția momentului fiecăreia din cele trei legături, pe axa primului moment, corespunde cu 1/3 din momentul unei legături C-H. Momentul legăturii C-H fiind egal cu momentul rezultat al grupei  $\text{CH}_3$ , înlocuirea unui atom H din metan cu o grupă  $\text{CH}_3$  trebuie să ducă la un compus nou, etanul, de asemenea nepolar. Cum toate hidrocarburile derivă din metan, prin substituiri succesive de grupe  $\text{CH}_3$  în locul unor atomi H, ele sunt toate nepolare, oricât de mari ar fi moleculele lor.

Concluzia aceasta este valabilă pentru toți compușii carbonului construiți exclusiv din legături de același fel, C-X, chiar puternic polare. Astfel, fluorocarburi și clorocarburi, ca hexafluor- și hexacloretanul, octafluor- și octaclorpropanul etc. au toate momentele electrice egale cu zero.

Este important să se remarce, că o compensare reciprocă a momentelor de legătură, datorită simetriei moleculelor, nu este posibilă decât atunci când direcția momentului legăturii coincide cu direcția legăturii. Aceasta se întâmplă atunci când grupa polară este monoatomică (H în CH<sub>4</sub>, Cl în CCl<sub>4</sub>) sau când grupa polară este simetrică și direcția momentului ei rezultat coincide cu direcția legăturii (ca la grupele -CH<sub>3</sub>, -CCl<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> etc.). De aceea tetranitrometanul, C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, are momentul electric zero. Când însă grupa polară posedă un *moment electric transversal*, și deci direcția momentului rezultat nu coincide cu direcția legăturii covalente dintre grupă și restul moleculei, cum este cazul la grupele OH, NH<sub>2</sub>, OR, NR<sub>2</sub> etc., momentele de legătură nu se mai compensează. Astfel se întâmplă la pentaeritritol, C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub> ( $\mu = 2,0$  D) și la acidul metantetracarboxilic, C(COOH)<sub>4</sub> ( $\mu = 2,8$  D). Fenomenul se complică încă, atunci când este posibilă și rotația liberă a unei legături polare, cum este cazul la grupa carboxil.



După cum s-a mai spus, cei trei derivați parțial clorurați ai metanului au momente electrice diferite de zero. Valorile lor sunt:

	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>
$\mu =$	1,86 D	1,56 D	1,02 D

Dacă momentul de legătură C-Cl ar fi același în mono- și în triclorometan, ar trebui ca, potrivit raționamentului valabil în cazul hidrocarburilor saturate, momentele acestor doi compuși să fie egale, anume 1,86 D. Scăderea mare a momentului electric la triclorometan este rezultatul interacțiunii interne a momentelor de legătură. Cei trei atomi Cl puternic electronegativi pozitivează atomul C vecin; acesta reține mai strâns electronii săi, așa că momentele C-Cl sunt mai mici în comparație cu momentul C-Cl din monoclorometan.

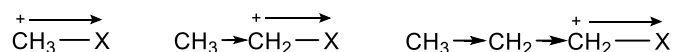
*Momentele electrice ale compușilor saturați.* Spre deosebire de hidrocarburi saturate, care sunt nepolare, compușii organici, R-X, care iau naștere prin substituția atomilor de hidrogen din aceste hidrocarburi cu grupe funcționale (X = F, Cl, Br, I, OH, SH, NH<sub>2</sub>, CHO, COOH etc.) au momente electrice diferite de zero. În tabela 8 sunt redate momentele electrice ale primilor patru termeni cu catene normale, din câteva serii omoloage. După cum se vede, aproape în toate seriile omoloage, momentele prezintă o creștere mare între primul și al doilea termen al seriei. La omologii superiori momentele electrice rămân însă practic constante, în limita erorilor experimentale.

## Momente electrice ale unor serii omoloage

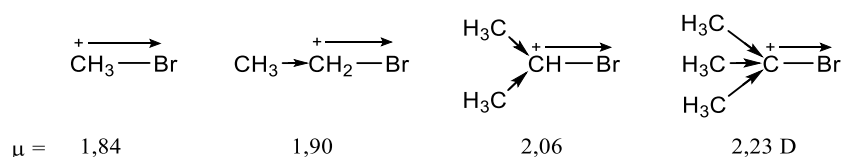
(Determinate în fază vapori)

$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	Cl	Br	OH	NO <sub>2</sub>	CHO	CN
CH <sub>2</sub>	1,86	1,80	1,69	3,46	2,69	3,96
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,02	2,03	1,69	3,70	2,75	4,03
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2,05	2,03	1,65	3,60	2,74	4,07
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2,06	2,17	1,60	3,61		4,12

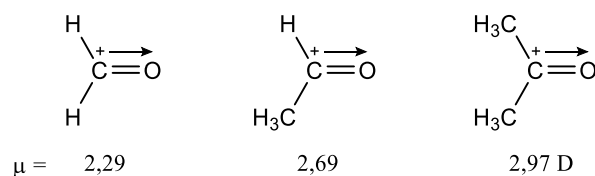
Ușoara creștere a momentelor electrice, la primii termeni ai seriilor omoloage, dovedește că radicalii R joacă și ei un rol în determinarea momentelor electrice ale moleculelor. (Ar fi deci greșit să se atribuie momentul global al moleculei R-X, în întregime momentului de legătură C-X.) Momentul mai mare al grupei etil, în raport cu grupa metil, se datorește unui efect inductiv, respingător de electroni (+I; v. p. 51), al grupei CH<sub>3</sub> marginale din grupa etil; la *n*-propil, acest efect este mai slab sau inobservabil din cauza distanței; la alchilii superiori cu catenă normală acest efect devine insensibil:



Dacă această interpretare este justă, atunci două și mai mult încă trei grupe metil trebuie să influențeze mai puternic momentul electric. Măsurătorile făcute la bromuri de alchil secundare și terțiare (în soluție benzenică) confirmă această prevedere a teoriei:

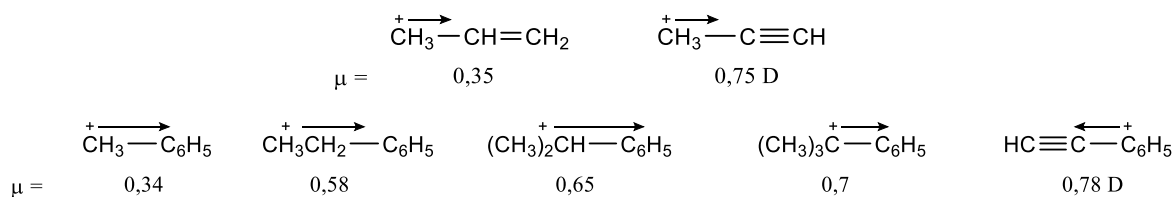


Un efect inductiv similar al grupelor metil a fost observat la aldehide și la cetone (măsurători în fază gazoasă):



Efectele acestea se explică, după cum se vede din formule, prin faptul că grupele polare X determină în restul moleculei momente electrice dirijate aproximativ în același sens cu al lor. Momentul electric global măsurat al moleculei nu este deci egal cu momentul de legătură al grupei polare C-X, ci este o rezultantă complicată a acestuia cu momentele induse în moleculă.

*Momentele electrice ale compușilor nesaturați și aromatici.* Etena, acetilena și benzenul au molecule nepolare. Derivații lor alchilați au însă momente electrice diferite de zero:



Apariția unor momente electrice în molecule de acest fel se datorește gradului de hibridizare diferit al atomilor de carbon dublu legați ( $sp^2$ ), aromatici ( $sp^3$ ), triplu legați ( $sp$ ) și al atomilor de carbon tetraedrici ai grupelor alchil ( $sp^3$ ). Cu cât contribuie mai mult orbitalul s, la orbitalii de legătură ai unui atom de carbon, cu atât aceștia sunt mai stabili și atomul își reține mai strâns electronii, este deci mai negativ (v. și p. 63). Electronegativitatea atomilor de carbon, în funcție de hibridizare, variază deci în sensul:

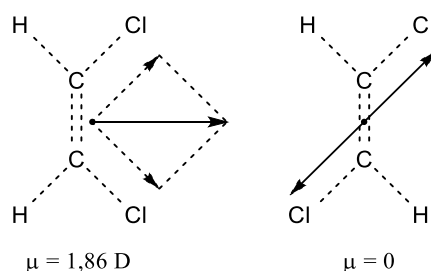
$$C_{(sp)} > C_{(sp^2)} > C_{(sp^3)}$$

Potrivit acestei teorii, sensul momentelor electrice trebuie să fie cel indicat în formulele de mai sus. Măsurătorile făcute (prin metoda, indicată mai departe) confirmă aceasta, pentru toluen și pentru fenilacetilenă. (La stiren momentul este foarte mic, 0,1-0,2 D, și sensul este opus celui din toluen.)

Momentele electrice ale celor patru alchil-benzeni, formulați mai sus, indică o creștere a efectului inductiv al grupelor alchil în sensul:

$$\text{metil} < C_{\text{prim}} < C_{\text{sec.}} < C_{\text{terf.}}$$

Momentele electrice ale compușilor nesaturați și aromatici, cu molecule plane, dau indicații prețioase despre configurația acestor molecule. S-a arătat în alt loc (p. 43) că momentul electric poate servi pentru identificarea izomerilor *cis-trans*, dacă aceștia au structură simetrică:

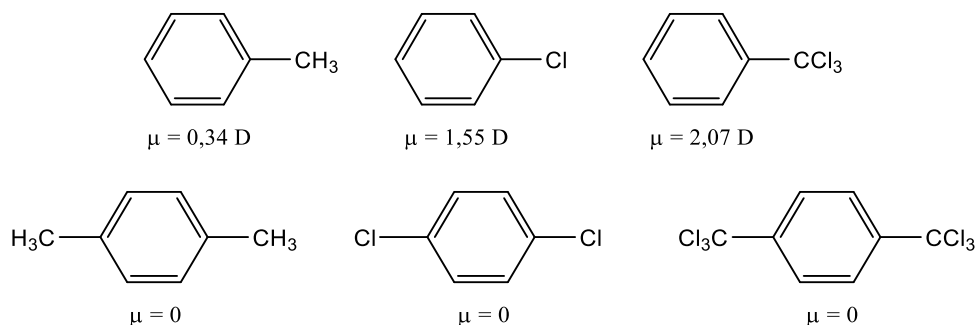


Metoda se poate aplica numai atunci când grupa polară este monoatomică sau când momentul grupei polare coincide ca direcție cu legătura dintre această grupă și atomul de carbon dublu legat. Când această condiție nu este realizată, cum este cazul la acizii fumăric și maleic, cei doi izomeri geometrici au momente diferite de zero și uneori nu mult deosebite între ele (la esterii etilici ai acizilor maleic și fumaric, 2,55 D și 2,39 D).

Când unul din substituenții grupei etilenice este atrăgător de electroni iar celălalt este respingător, momentele de legătură se adună în loc de a se scădea (v. mai departe). În acest caz, izomerul *trans* poate avea un moment electric rezultat mai mare decât izomerul *cis*, ca de ex. la

1-clorpropena,  $\text{ClCH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  : *cis*,  $\mu = 1,71$  D; *trans*,  $\mu = 1,97$  D.

Derivații benzenului se comportă în mod asemănător. Mulți compuși disubstituiți în poziția *para* cu substituenți identici au momente zero prin compensare reciprocă (momente determinate în soluție benzenică):



În cazul general al unui derivat benzenic disubstituit, la care momentele celor două legături,  $\mu_1$  și  $\mu_2$ , formează între ele un unghi  $\theta$ , momentul rezultat  $\mu$  se obține prin însumarea vectorială:

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1 \cdot \mu_2 \cdot \cos \theta}$$

Pentru poziția *orto*,  $\cos 60^\circ = 1/2$ ; pentru poziția *meta*,  $\cos 120^\circ = -1/2$ , iar pentru poziția *para*,  $\cos 180^\circ = -1$ . Înlocuind se obțin, pentru cele trei poziții substituibile ale benzenului, momentele:

$\mu_o = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1 \cdot \mu_2}$	$\mu_m = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu_1 \cdot \mu_2}$	$\mu_p = \mu_1 - \mu_2$

Pentru cazul când cei doi substituenți sunt identici și deci  $\mu_1 = \mu_2$ , aceste ecuații se simplifică astfel:

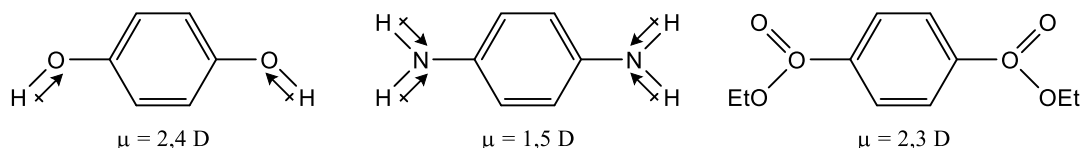
$$\mu_o = \mu\sqrt{3} \quad \mu_m = \mu \quad \mu_p = 0$$

Momentele calculate pe această cale coincid bine cu momentele determinate experimental, după cum se vede din exemplele menționate în tabela 9 (drept  $\mu_1$  și  $\mu_2$  se folosesc momentele derivaților monosubstituiți corespunzători ai benzenului).

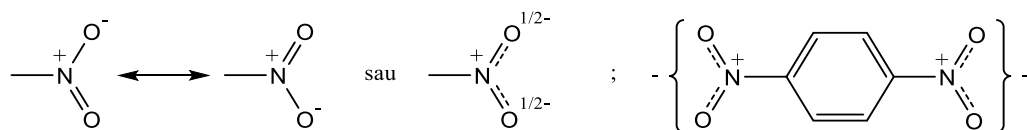
Tabela 9

	<i>orto</i>		<i>meta</i>		<i>para</i>	
	$\mu_o$		$\mu_m$		$\mu_p$	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
Xileni ( $\mu = 0,34$ D)	0,59	0,58	0,34	0,37	0	0
Diclorbenzeni ( $\mu = 1,55$ D)	2,68	2,26	1,55	1,48	0	0
Clortolueni ( $\mu_1 = 0,34$ ; $\mu_2 = 1,55$ )	1,41	1,43	1,74	1,77	1,89	1,95

Formulele de mai sus se aplică (întocmai ca și în cazul altor molecule simetrice) numai dacă grupa polară este monoatomică sau nu are un moment transversal (v. p. 76). Această condiție din urmă nu este îndeplinită la compuși ca cei următori, care au momente electrice diferite de zero.



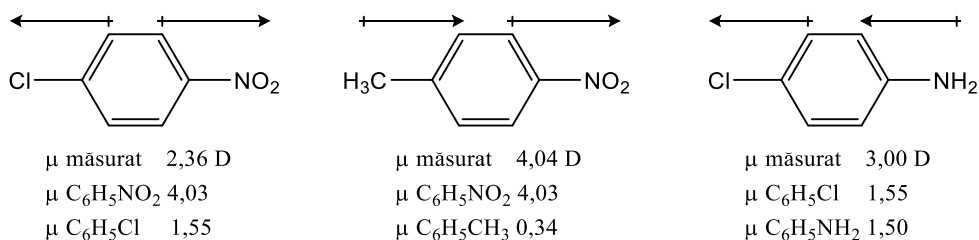
Un caz interesant este acela al *p*-dinitrobenzenului. Conform teoriei electronice (p. 50), cei doi atomi de oxigen ai grupei nitro sunt legați în mod diferit, una din legături fiind puternic polară. Grupa nitro ar trebui să producă același efect ca grupa carboxi, așa că *p*-dinitrobenzenul ar trebui să aibă un moment rezultat diferit de zero. Faptul că momentul electric măsurat experimental este zero, constituie o indicație clară că grupa  $\text{NO}_2$  conține un sistem conjugat izovalent, datorită căruia cei doi atomi de oxigen devin echivalenți:



Derivații trisubstituiți simetrici ai benzenului, cum sunt 1,3,5-trimetil-benzenul (mesitilenul) și 1,3,5-tribrombenzenul, au, de asemenea, momente electrice rezultante zero.

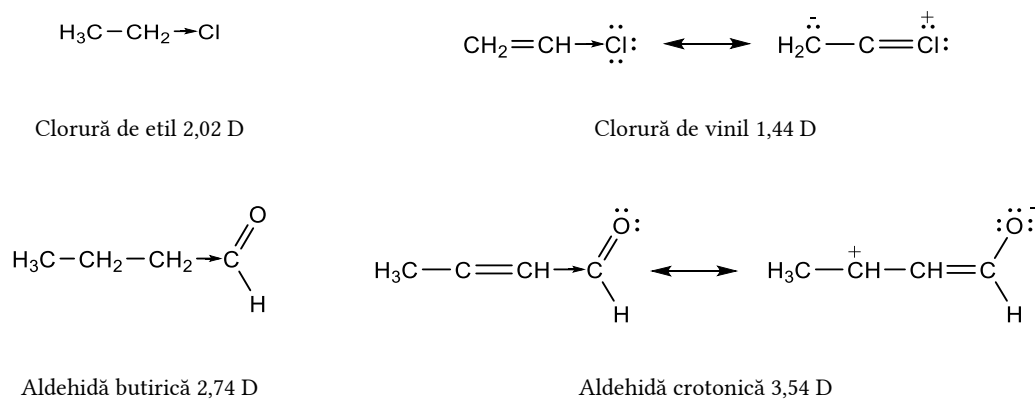
*Semnul momentelor electrice.* Metodele experimentale pentru măsurarea momentelor electrice ale moleculelor indică numai mărimea, nu și orientarea acestora în moleculă. Pe baza celor arătate mai sus este însă ușor de imaginat o metodă pentru a determina sensul reciproc al momentelor electrice produse de doi substituenți introduși în poziția *para* a benzenului. Dacă momentul

rezultant este egal cu *suma* momentelor de legătură, acestea au același sens; dacă este egal cu *diferența* lor, au sens opus.



Metoda aceasta firește nu dă nici o indicație despre sensul absolut al momentelor electrice. Se atribuie însă atomului de clor în clorbenzen polaritate negativă, clorul fiind un element mult mai electronegativ decât carbonul. Semnele celorlalte momente de legătură decurg din această premisă. Pe această cale s-a stabilit că grupele: F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, CO, COOH, COOR și CN sunt *negative*, iar grupele: CH<sub>3</sub>, alți alchili (R), OH, OR, NH<sub>2</sub> și NR<sub>2</sub> sunt *pozitive* față de nucleul benzenic.

*Efecte de conjugare.* După cum s-a arătat înainte (p. 79), o anumită formă de conjugare (conjugarea deschisă) provoacă o despărțire parțială de sarcini în moleculă. Este de așteptat ca aceasta să determine o modificare a momentului, electric, în raport cu momentul unei molecule neconjugate similare, luată ca termen de comparație, de ex.:

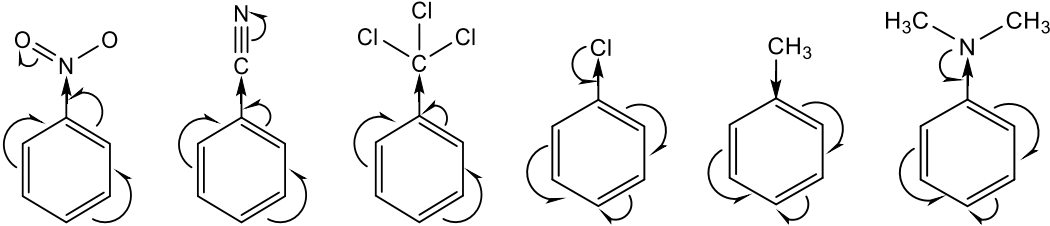


În cei patru compuși formulați mai sus, momentul electric este determinat de grupe puternic atrăgătoare de electroni (Cl și CHO), care produc un efect inductiv *-I* (marcat în formule prin săgeți drepte, v. și p. 37), iar efectul de conjugare este indicat prin structuri limită (v. p. 54 - 56). După cum se vede, la clorura de vinil efectul de conjugare este antagonist efectului inductiv; de aceea, momentul electric al acestui compus este mai mic decât momentul clorurii de etil. La aldehida crotonică, nesaturată, efectul de conjugare și efectul inductiv acționează în același sens, ceea ce duce la o mărire a momentului electric global al moleculei, în comparație cu momentul aldehydei butirice.

În seria aromatică, suprapunerea efectelor inductive și de conjugare complică întrucâtva fenomenul. (În formulele de mai jos, semnul *minus* arată că polul negativ al dipolului este la



substituent, iar cel pozitiv la metil sau fenil; efectele de conjugare sunt indicate prin săgeți curbe.)

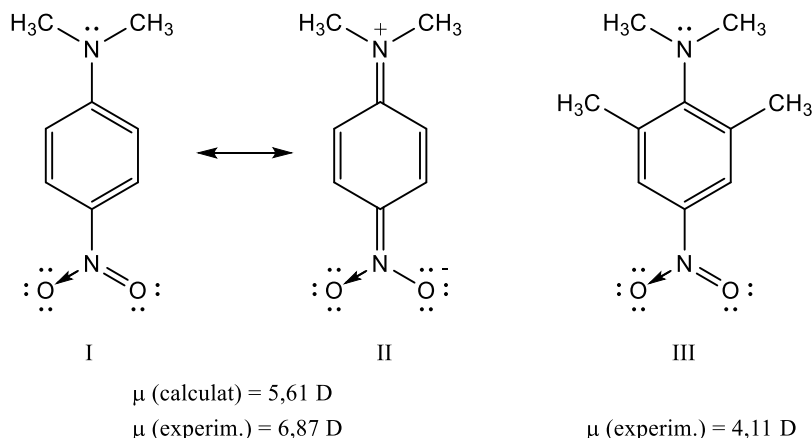
	$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	$\text{CH}_3\text{-CN}$	$\text{CH}_3\text{-CCl}_3$	$\text{CH}_3\text{-Cl}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-N(CH}_3)_2$
$\mu =$	-3,13	-3,51	-1,57	-1,88	0,	-0,86
						
$\mu =$	-4,03	-3,94	-2,07	-1,55	+0,34	+1,57
$\Delta\mu =$	-0,90	-0,43	-0,50	+0,33	+0,34	+2,43

Din valorile indicate sub formulele de mai sus (determinări în soluție benzenică) se vede că, în seria derivaților metanului polul negativ este, în toate cazurile discutate, la substituent (cu excepția etanului, care este nepolar). Același lucru se observă și la derivații benzenului, cu excepția ultimilor doi, unde substituentul formează polul pozitiv al dipolului. Se pune firește întrebarea, pentru ce se produce inversarea polilor la unii compuși aromatici. Răspunsul trebuie căutat în sensul și tăria efectelor inductive și de conjugare din moleculele respective (L. E. Sutton; C. K. Ingold, 1930-1940). În timp ce, la primii trei compuși, nitrobenzenul, benzonitrilul și feniltriclorometanul, efectul inductiv și efectul de conjugare acționează în același sens, la clorbenzen (la fel la ceilalți halogeno-benzeni) și la dimetilanilină el acționează în sens opus (iar la toluen și la ceilalți alchil-benzeni, substituentul exercită numai un efect inductiv). La clorbenzen efectul  $-I$  este puternic și efectul  $+E_s$  este slab; de aceea  $\Delta\mu$  este pozitiv și mic; la dimetilanilină situația este inversă și efectul  $+E_s$  puternic determină schimbarea semnului momentului electric al moleculei.

Concluziile acestea privind sensul și mărimea efectelor inductive și de conjugare sunt identice cu acelea la care s-a ajuns prin cercetarea influenței substituenților asupra substituției aromatice (vol. II).

*Împiedicarea sterică a conjugării.* Când doi substituenți cu efecte și  $-E$ , puternice ocupă poziții *para* într-un inel benzenic, momentul electric rezultat este mai mare decât cel calculat prin însumare, pe calea uzuală, ceea ce dovedește o deplasare avansată a electronilor. În cazul *p*-nitro-

dimetil-anilinei (I), electronii sunt deci mult deplasați în sensul structurii limită II.:



Este totuși de observat că deplasarea în sensul structurii limită cu sarcini despărțite este departe de a fi totală, căci un calcul sumar, conform ecuației 1 (p. 102), duce pentru asemenea structuri la momente de ordinul 25 D și chiar mai mari.

Structura limită II cere ca cele două grupe CH<sub>3</sub> de la azot să fie coplanare cu inelul benzenic. Dacă, prin introducerea de grupe CH<sub>3</sub> în poziția *orto*, ca în III, această coplanaritate este împiedicată, momentul electric scade mult, chiar sub cel calculat pentru I (G. G. Hampson, 1937).

**Legături între ioni și dipoli electrici. Solvatare.** Forța de atracție între un ion cu sarcina  $q$  și un dipol permanent,  $\mu$ , se poate reda prin relația:

$$F = \frac{q\mu}{r^2}$$

iar forța de atracție între doi dipoli orientați antiparalel, prin relația:

$$F = \frac{\mu_1\mu_2}{r^3}$$

Din aceste ecuații (valabile exact numai pentru cazul când distanța  $r$  este mult mai mare decât lungimea dipolului) rezultă, pe de o parte, că (la distanță egală) forțele de atracție ale dipolilor sunt mult mai slabe decât forțele de atracție dintre doi ioni, pe de altă parte, că atracțiile dipol-dipol descresc mult mai repede cu distanța decât atracțiile ion-dipol. De fapt, numai cele din urmă au importanță practică în unele fenomene chimice.

Legături ioni-dipoli se întâlnesc, de ex., în hidratații, alcoolații și amoniacații sărurilor, ca CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; CaCl<sub>2</sub>·3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; CaCl<sub>2</sub>·6NH<sub>3</sub>. (Acești compuși, datoriti atracțiilor ioni-dipoli, nu trebuie confundați de ex. cu amoniacații complecși, cu legături coordinative, v. p. 35). În compușii de acest fel, stabili numai în stare solidă cristalizată, moleculele cu caracter de dipol (H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH etc.) sunt în general fixate de cationi, care, din cauza volumului mai mic, exercită forțe de atracție mai puternice decât anionii. În soluție, ionii (atât cationii cât și anionii) se înconjoară cu un strat de molecule polare ale dizolvantului, fixate de ioni prin forțe ioni-dipoli, ele ex. în cazul sărurilor acizilor organici în apă:



Fenomenul acesta de *solvatare* (hidratare) joacă un rol hotăritor la dizolvarea sărurilor. Acestea nu se dizolvă decât

în dizolvanți ale căror molecule sunt suficient de polare spre a forma legături de dipoli cu ionii lor. Ionii acizilor organici disociați se solvatează la dizolvare, la fel ca sărurile lor; acizii organici nedisociați, alcoolii și aminele se dizolvă datorită formării de legături de hidrogen cu moleculele apei (v. p. 105).

Solvatarea prin formare de legături ioni-dipoli joacă un mare rol în determinarea vitezei de reacție în soluții.

#### 4. INDICI DE REFRACTIE ȘI REFRACTII MOLECULARE

Când lumina pătrunde dintr-un mediu mai puțin dens, vid sau aer, într-un mediu mai dens, ea își schimbă viteza (de la  $c_0$  la  $c$ ) și, în general, își schimbă și direcția. Se numește *indice de refracție*,  $n$ , raportul dintre sinusul unghiului de incidență și sinusul unghiului de refracție (fig. 34):

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{c_0}{c}$$

Pentru determinarea indicelui de refracție al gazelor, mediul de referință este vidul; pentru lichide și solide se poate lua și aerul, diferența fiind neglijabilă.

Din ecuația de mai sus se vede că  $n$  are o valoare supraunitară (căci, în acest caz,  $i > r$  și  $c_0 > c$ ). Pentru substanțele organice lichide,  $n$  variază între 1,3 și 1,8; pentru substanțele cristalizate, între 1,3 și 2,5. Aparatele folosite pentru măsurarea indicelui de refracție, refractometrele, sunt de o manipulare ușoară și de mare precizie. Determinarea indicelui de refracție cu cinci zecimale exacte este o operație tot atât de rapidă ca o cântărire pe balanța analitică.

Indicele de refracție este o proprietate caracteristică a fiecărei substanțe. El variază cu lungimea de undă a luminii și cu temperatura. De aceea se lucrează la temperatură constantă și cu lumină monocromatică, de obicei cu linia galbenă, D, a sodiului ( $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ ) sau cu una din cele trei linii din spectrul hidrogenului (cea roșie,  $H_\alpha$ , cea albastră,  $H_\beta$ , sau cea violetă,  $H_\gamma$ ). Temperatura și lungimea de undă se indică, de ex. pentru linia D și  $25^\circ$ , prin simbolul:  $n_D^{25}$ .

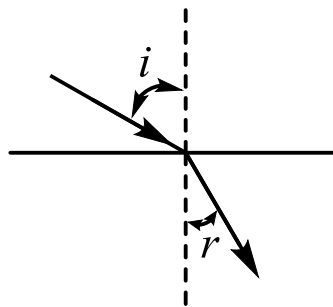


Fig. 34

În laboratorul de chimie organică, indicele de refracție se utilizează în primul rând pentru identificarea substanțelor (în special lichide), pentru stabilirea purității lor și pentru determinarea concentrației substanțelor în soluție; în al doilea rând, unele funcții ale indicelui de refracție sunt folosite în stabilirea structurii substanțelor. Indicele de refracție servește, în sfârșit, și la determinarea momentului electric, după cum s-a arătat mai sus.

**Refracția moleculară.** Pe baza teoriei electromagnetice a luminii a fost dedusă o funcție a

indicelui de refracție și a densității, *refracția specifică* (H. A. Lorentz, L. Lorenz, 1880):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

Prin introducerea densității substanței,  $d$ , în această expresie, se elimină influența temperaturii, scăderea indicelui cu ridicarea temperaturii fiind compensată prin scăderea concomitentă a densității. Produsul dintre refracția specifică și masa moleculară,  $M$ , se numește *refracție moleculară*:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Refracția moleculară este o proprietate caracteristică a substanțelor ( $n$  fiind un număr par,  $R_m$  are dimensiunea unui volum·mol<sup>-1</sup> și se exprimă în cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>). Această mărime este independentă de temperatură, presiune și de starea solidă, lichidă sau gazoasă a substanței.

Expresia de mai sus, definind refracția moleculară, derivă din expresia polarizației moleculare, pe baza relației lui Maxwell dintre constanta dielectrică și indicele de refracție,  $\epsilon = n^2$  (v. p. 104). După cum s-a mai spus, refracția moleculară este o măsură a polarizabilității electronilor ( $P_e$ ) din molecule. Experiența arată că această relație nu este valabilă decât pentru lungimi de undă foarte mari. În regiunea spectrului infraroșu, vizibil și ultraviolet, indicele de refracție variază cu lungimea de undă, și anume, în general, crește când aceasta scade. Dependența dintre indicele de refracție și lungimea de undă se numește *dispersie*. Se cunosc expresii matematice, așa-numite “formule de dispersie”, ce permit interpolarea și extrapolarea indicelui de refracție pentru alte lungimi de undă.

Măsurători exacte au arătat că refracția moleculară nu este complet independentă de temperatură, cum cere definiția de mai sus. Variația, de altfel foarte mică, se datorește influenței forțelor slabe, intermoleculare, asupra polarizabilității electronilor din molecule. În practică se compară întotdeauna refracții moleculare determinate din indici măsuțați la aceeași temperatură (25°).

**Proprietăți aditive și efecte constitutive.** Măsurarea anumitor proprietăți fizice ale substanțelor, cum sunt difracțiile razelor X și ale electronilor, spectrele moleculare și chiar momentele electrice permanente, permite obținerea unor informații directe asupra geometriei și energiei moleculelor respective sau a anumitor atomi și legături din moleculă. Determinarea altor proprietăți fizice, cum sunt refracția luminii, căldura de ardere, volumul molecular etc. nu duce la o asemenea cunoaștere imediată a structurii. Totuși, este posibil, și în aceste cazuri, să se descompună prin calcul efectul total măsurat, produs de molecula întreagă, în efecte parțiale ce se pot atribui diferitelor elemente de structură ale moleculei. Proprietățile fizice care pot fi tratate astfel se numesc *proprietăți aditive* ale moleculelor sau substanțelor.

Astfel, refracția moleculară poate fi considerată ca suma refracțiilor tuturor atomilor ce compun molecula. Ipoteza de bază este că fiecare atom, independent de ceilalți atomi din moleculă, contribuie întotdeauna cu o anumită valoare constantă, la refracția moleculară a moleculei din care face parte.

Cunoscându-se deci *refracțiile atomice* ale diferitelor elemente, se poate calcula refracția moleculară prin simplă însumare. Aplicarea metodei la diverse proprietăți fizice a arătat că în

general principiul aditivității nu se verifică riguros. Valorile calculate aditiv arată, față de valorile determinate experimental, anumite diferențe, caracteristice pentru anumite structuri. Aditivitatea este deci modificată de unele *efecte constitutive*. Astfel, dacă se calculează, prin însumarea refracțiilor atomice, refracția moleculară a unei alchene, valoarea obținută este mai mică decât refracția moleculară determinată experimental cu o anumită diferență, aceeași în toate moleculele în care apare o dublă legătură. Aceasta a fost numită *incrementul dublei legături* (simbol  $|\equiv$ ). În mod asemănător s-a atribuit triplei legături, un increment caracteristic (simbol  $|\equiv$ ).

S-a constatat de asemenea că oxigenul are o refracție atomică diferită când este legat în molecula unui alcool, unui eter sau unei aldehide, dar are aproximativ aceeași valoare în toți alcoolii, în toți eterii și în toate aldehidele.

Cunoscând valorile medii ale refracțiilor atomice și incrementele diferitelor legături multiple, se poate calcula refracția moleculară a unei substanțe. Prin compararea acestei valori calculate cu cea găsită experimental, se confirmă sau se infirmă formula de structură atribuită substanței.

Analog refracțiilor atomice, se pot calcula *refracții de legătură*, considerându-se refracția moleculară ca suma refracțiilor tuturor legăturilor din moleculă. Cum refracția luminii este determinată de electronii de legături ai moleculei (și nu de atomii ei), metoda aceasta a însumării refracțiilor de legătură redă desigur mai exact fenomenul fizic. Un avantaj al metodei constă în aceea că face inutilă folosirea incrementelor legăturilor multiple și permite să se țină seamă mai exact de variațiile constitutive, prin atribuirea de valori puțin diferite aceleiași legături, când apare în structuri diferite (v. tabela, p. 119).

**Determinarea refracțiilor atomice și refracțiilor de legătură.** S-a observat că refracțiile moleculare (determinate experimental, după formula Lorentz-Lorenz) ale termenilor succesivi ai unei serii omoloage, variază de la un termen la altul cu o diferență constantă. Este evident că aceasta este refracția grupei  $\text{CH}_2$ :

	$R_{mD}$	$\Delta\text{CH}_2$
<i>n</i> -Pentan	25,266	4,641
<i>n</i> -Hexan	29,907	4,647
<i>n</i> -Heptan	34,554	4,635
<i>n</i> -Octan	39,189	4,656
<i>n</i> -Nonan	43,845	

Refracția moleculară *medie* a grupei  $\text{CH}_2$  (ținând seama și de alte serii omoloage) este 4,645. Din această valoare se calculează constanta atomică a hidrogenului, în modul următor (formulele în paranteze pătrate reprezintă refracțiile moleculelor, atomilor sau legăturilor respective):

$$[\text{C}_7\text{H}_{16}] - 7[\text{CH}_2] = 2[\text{H}]$$

$$34,554 - (7 \cdot 4,645) = 2 \cdot 1,02$$

Refracția atomică a carbonului decurge apoi simplu, din următorul raționament:

$$[\text{CH}_2] - 2[\text{H}] = [\text{C}]; 4,64 - (2 \cdot 1,02) = 2,60$$

Refracția atomică a oxigenului, în alcoolii, se află scăzând din refracția moleculară (determinată experimental) a unui alcool cu formula  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ , refracția moleculară a hidrocarburii corespunzătoare,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Refracția atomică a oxigenului, în aldehide sau cetone, se determină scăzând de  $n$  ori valoarea constantei grupei  $\text{CH}_2$ , din refracția

moleculară a unei aldehide sau cetone, cu formula  $C_nH_{2n}O$  etc.

Incrementul dublei legături se află comparând refracția moleculară a unei alchene cu aceea a alcanului corespunzător, căci:

$$|^\circ = [R_2C=CR_2] + 2[H] - [R_2CH-CHR_2]$$

Valoarea medie cea mai exactă aflată astfel este  $|^\circ = 1,57$ .

Pentru *determinarea refracțiilor de legătură* se consideră că:

$$[C-C] = \frac{1}{2}[C]$$

$$[C-H] = \frac{1}{4}[C] + [H]$$

$$[CH_2] = [C-C] + 2[C-H]$$

Refracția dublei legături se deduce din refracția moleculară a unui compus nesaturat și a compusului saturat corespunzător, astfel:

$$[C=C] = [R_2C=CR_2] + 2[C-H] + [C-C] - [R_2CH-CHR_2]$$

$$[C=C] = |^\circ + [C]$$

Pe această cale (utilizându-se un număr mare de determinări de refracții la substanțe individuale) au fost calculate refracțiile de legătură din tabela 10 (Vogel, 1952). Sunt redate aici numai refracțiile de legătură pentru linia D a sodiului.

Următorul exemplu de calcul arată modul de utilizare al tabelii. Molecula fenil-ciclopentil- metanolului,  $C_6H_5-CHOH-C_5H_9$ , conține următoarele legături:

$$[C\equiv C] + 5[C-C] \text{ (ciclopentan)} + 2[C-C] + 15[C-H] + [C-O] + [O-H]$$

Înlocuind cu valorile din tabelă și adunând se obține:  $R_{mD} = 53,36 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Refracția moleculară și structura moleculelor.** Folosirea refracției moleculare, în probleme de structură, se bazează pe comparația valorii găsite experimental (prin aplicarea formulei Lorentz-Lorenz) cu valoarea calculată aditiv (cu ajutorul datelor din tabelă). Identitatea valorilor aflate pe cele două căi se consideră ca o dovadă în favoarea structurii presupuse. (Valorile discutate în cele ce urmează sunt determinate cu linia D a sodiului.)

La moleculele fără conjugare, concordanța este, de obicei, bună. La cei nouă heptani izomeri, refracțiile moleculare, variază între limitele 34,28 și 34,62, care diferă între ele numai cu cca. 1%, valoarea calculată fiind 34,59. După cum se vede, apariția unor atomi de carbon terțiari și cuaternari, în molecule, nu influențează sensibil refracția moleculară.

Următoarele câteva refracții moleculare, ale unor substanțe cu structură mai complicată, arată ordinul de mărime al abaterilor ce se observă de obicei între valorile calculate și determinate.

	$R_m(exp)$	$R_m(calc)$	$\Delta$
$ClCH=CHCl$ (trans)	20,56	20,54	+0,02
$ClCH=CHCl$ (cis)	20,25	20,54	-0,29
$CH_3COOH$	12,99	12,90	+0,09
$CH_3(CH_2)_6CN$	38,97	39,03	-0,06
$(C_2H_5)_2C=NOH$	29,60	29,79	-0,19
$CH_3OCH_2CH_2CN$	22,11	22,22	-0,11

Tabela 10

Refracții de legături covalente,  $R_D$ , pentru calculul refracțiilor moleculare  
(linia D a sodiului)

Legătura	$R_D$	Legătura	$R_D$
C-H	1,676	C=O (metil-cetone)	3,49
C-C	1,296	C-S	4,61
C=C	4,17	C=S	11,91
C≡C (terminal)	5,87	C-N	1,57
C≡C (neterminal)	6,24	C=N	3,76
C-C (ciclopropan)	1,49	C≡N	4,82
C-C (ciclobutan)	1,37	O-H (alcooli)	1,66
C-C (ciclopentan)	1,26	O-H (acizi)	1,80
C-C (ciclohexan)	1,27	S-H	4,80
C $\cdots$ C (aromatic)	2,688	S-S	8,11
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	24,508	S-O	4,94
C-F	1,44	S $\rightarrow$ O	-0,20
C-Cl	6,51	N-H	1,76
C-Br	9,39	N-O	2,43
C-I	14,61	N $\rightarrow$ O	1,78
C-O (alcooli, eteri)	1,54	N=O	4,00
C-O (acetali, esteri)	1,46	N-N	1,99
C=O	3,32	N=N	4,12

Legăturile duble și triple se manifestă prin refracții de legătură mari, electronii  $\pi$  fiind mai ușor polarizabili decât electronii  $\sigma$ . Legăturile duble și triple pot astfel fi ușor identificate cu ajutorul refracției moleculare. Chiar și legăturile  $\sigma$  din inelele cu tensiune, cum sunt ciclopropanul și ciclobutanul, prezintă refracții de legătură mărite (v. tabela), ceea ce poate servi la recunoașterea acestor inele.

Sistemele de duble legături conjugate produc o creștere sensibilă a refracției moleculare, în raport cu valorile calculate aditiv. Diferența, numită *exaltația* refracției moleculare,  $E$ , este un

criteriu important pentru recunoașterea conjugării, după cum se poate vedea din următoarele exemple:

	$R_m(exp)$	$R_m(calc)$	$E$ (Exaltație)
$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	28,99	28,99	0
$H_3C-CH=CH-CH=CH-CH_3$	30,64	28,99	+1,65
$  \begin{array}{c}  H_2C=C-C=CH_2 \\    \quad   \\  H_3C \quad CH_3  \end{array}  $	29,75	28,99	+0,76
$H_3C-CH=CH-CH=O$	21,50	20,14	+1,36
$H_3C-CH=CH-CO-CH_3$	25,78	24,95	+0,83

Trebuie remarcat că numai la sistemele cu conjugare deschisă se observă exaltație. Sistemele stabilizate prin conjugare izovalentă prezintă chiar o ușoară depresiune, cum este cazul la benzen:

$$3[C-C](\text{ciclohexan}) + 3[C=C] + 6[C-H] = 26,38$$

$$R_m(calc) \ 26,38; \quad R_m(exp) \ 26,18; \quad E = -0,20$$

Se produce conjugare și între un inel benzenic și o grupă de atomi (catenă laterală) posedând duble legături. Conjugarea se manifestă prin exaltația refracției moleculare:

$C_6H_5-CH=CH_2$	$  \begin{array}{c}  O \\     \\  C_6H_5-C \\    \\  CH_3  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  O \\  // \\  C_6H_5-N \\  \searrow \\  O  \end{array}  $
$R_m(exp) \ 36,35$	36,27	32,72
$R_m(calc) \ 35,00$	35,62	31,86
$E \quad +1,35$	+0,65	+0,86
$C_6H_5-CH=CH-CH=O$		$C_6H_5-CH=CH-COOC_2H_5$
$R_m(exp) \ 43,51$		53,62
$R_m(calc) \ 39,62$		50,54
$E \quad +3,89$		+3,08

Chiar la compușii aromatici în care se produce o conjugare  $p-\pi$  mai puternică, cum sunt anilina și dimetilanilina, se observă o exaltație notabilă. La clorbenzen (și la toluen) exaltația scade până aproape de limita erorilor experimentale, ceea ce indică un efect de conjugare slab:

$C_6H_5-NH_2$	$C_6H_5-N(CH_3)_2$	$C_6H_5-Cl$	$C_6H_5-CH_3$
$R_m(exp) \ 30,58$	40,82	31,14	31,06
$R_m(calc) \ 29,60$	39,27	31,02	30,83
$E \quad +0,98$	+1,55	+0,12	+0,23

În urma răspândirii metodelor spectrale, în special a spectrelor infraroșii, importanța refractometriei, în lucrări de stabiliri de structură, a scăzut mult. Indicele de refracție rămâne însă o bună constantă fizică pentru identificarea substanțelor lichide și pentru controlul purității lor.



## 5. MAGNETISMUL COMPUȘILOR ORGANICI

Orice sarcină electrică în mișcare produce un câmp magnetic, de aceea orice electron din învelișul de electroni al unui atom este un minuscul magnet elementar și posedă deci un *moment magnetic orbital*. Afară de acesta, datorită mișcării în jurul propriei sale axe, fiecare electron posedă un *moment magnetic de spin*. În marea majoritate a moleculelor și ionilor, orbitalii sunt ocupați de perechi de electroni, așa că momentele orbitale și momentele de spin ale acestora se compensează două câte două. Asemenea molecule și ioni nu au momente magnetice permanente. Moment magnetic permanent,  $\mu$ , posedă numai moleculele care conțin un electron (sau mai mulți electroni) cu spin necompensat.

Când un câmp magnetic acționează asupra unor molecule sau ioni posedând momente magnetice permanente, acestea se comportă ca niște mici magneți, orientându-se în direcția câmpului; se observă fenomenul macroscopic numit *paramagnetism*. Substanțele ale căror molecule sau ioni nu posedă momente magnetice permanente suferă, în prezența câmpului magnetic, o influență de sens opus și mult mai slabă, numită *diamagnetism*. Diamagnetismul este o proprietate generală a materiei. Câmpul magnetic induce în orice atom și moleculă curenți circulari, ale căror câmpuri magnetice sunt opuse câmpului inductiv principal. Această mișcare indusă a electronilor este firește suprapusă peste mișcarea lor normală, dar ea poate fi decelată prin măsurători adecvate.

**Susceptibilitate magnetică.** Substanțele se clasifică, din punct de vedere al comportării lor într-un câmp magnetic, în *diamagnetice*, *paramagnetice* și *feromagnetice*. Introduse în partea neomogenă a unui câmp magnetic, substanțele diamagnetice sunt respinse spre regiunea de intensitate minimă, iar substanțele paramagnetice sunt atrase spre regiunea de intensitate maximă a câmpului. Substanțele de ambele tipuri, introduse în regiunea omogenă a câmpului magnetic, nu suferă nici o influență. Plasate în regiunea omogenă a câmpului magnetic, substanțele feromagnetice sunt atrase spre unul din polii magnetului. Feromagnetismul nu este o proprietate a atomilor sau moleculelor, ci a rețelelor cristaline ale anumitor substanțe; nu are aplicații directe în chimia organică.

Pentru caracterizarea proprietăților magnetice ale substanțelor, se definește o mărime numită *susceptibilitate magnetică*, dependentă de permeabilitatea magnetică a compusului respectiv. Susceptibilitatea magnetică este o proprietate caracteristică a fiecărei substanțe. Ea poate fi determinată măsurând forța care se exercită asupra substanței, când aceasta este plasată într-un câmp magnetic neomogen. Dispozitivul obișnuit pentru măsurarea susceptibilității magnetice (fig. 35) constă dintr-o balanță sensibilă, de al cărei taler este suspendată proba plasată într-un câmp magnetic neomogen.

Neomogenitatea câmpului este determinată de forma tronconică a polilor electromagnetului. Atracția sau respingerea substanței, în câmpul magnetic, se manifestă printr-o creștere sau o scădere aparentă a greutateii. Din aceasta se deduce (prin comparație cu substanțe cu susceptibilitate magnetică cunoscută) *susceptibilitatea de volum*,  $\chi$ , adică susceptibilitatea unui  $\text{cm}^3$  al substanței. *Susceptibilitatea de masă*,  $X$ , se află împărțind  $\chi$  la densitatea,  $d$ , a substanței. *Susceptibilitatea moleculară* se definește:  $X_{mol} = \chi \cdot M$ , în care  $M$  este greutatea moleculară a substanței.

Susceptibilitatea diamagnetică are o valoare negativă, de obicei mică ( $X_{mol}$  de ordinul de mărime  $10^{-5}$  unități C.G.S.). Substanțele paramagnetice sunt relativ rare. În toate cazurile cunoscute, susceptibilitatea paramagnetică (pozitivă) este mult mai puternică ( $X_{mol}$  de ordinul de mărime  $10^{-3}$ ) decât cea diamagnetică. Din cele de mai sus rezultă:

$$X_{mol} = -X_{dia} + X_{para} \quad (1)$$

În cazul substanțelor paramagnetice, susceptibilitatea moleculară determinată experimental reprezintă deci suma algebrică între un număr negativ mic și un număr pozitiv, de obicei mult mai mare.

Moleculele (sau ionii) substanțelor paramagnetice au un *moment magnetic permanent*. Substanțele diamagnetice nu au moment electric în absența unui câmp magnetic, dar dobândesc un *moment magnetic indus*, în prezența unui câmp. Susceptibilitatea diamagnetică este independentă de temperatură; susceptibilitatea paramagnetică scade invers proporțional cu temperatura fiindcă mișcările termice ale moleculelor se opun orientării lor în câmpul magnetic. Există, după cum se vede, o oarecare analogie cu momentul electric. Ecuația 1 de mai sus poate fi scrisă în forma următoare (analoagă ecuației 7 de la p. 104):

$$X_{mol} = -X_{dia} + C/T \quad (2)$$

Constanta de proporționalitate  $C$  (constantă lui Curie) are valoarea:

$$C = \frac{N\mu^2}{3k}, \text{ iar } X_{para} = \frac{C}{T} = \frac{N\mu^2}{3kT} \quad (3)$$

în care  $N$  este numărul lui Avogadro,  $k$  este constanta lui Boltzmann, iar  $\mu$  este momentul magnetic permanent al moleculei. De aici rezultă:

$$\mu = \sqrt{\frac{3k}{N} \cdot X_{para} T} = 2,84 \sqrt{X_{para} T} \quad (4)$$

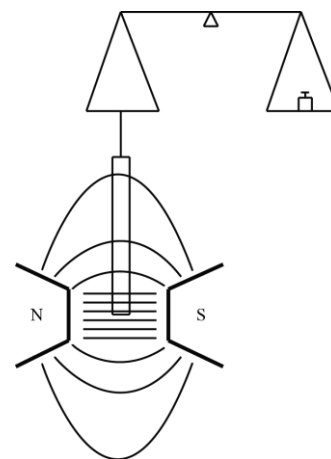


Fig. 35. Dispozitiv experimental pentru determinarea susceptibilității magnetice (după Gouy)

Mișcarea electronilor în orbitali fiind cuantificată, momentul magnetic poate avea numai anumite valori. În consecință, se utilizează pentru momentul magnetic o unitate specială, *magnetonul Bohr*,  $\mu_B$ , reprezentat printr-o expresie ce cuprinde patru constante naturale fundamentale bine cunoscute (v. p. 40):

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (5)$$

Introducând valorile numerice ale acestor constante se obține:  $\mu_B = 0,9270 \cdot 10^{-20}$  gauss·cm<sup>3</sup>.

Mișcările electronilor în atomi și molecule determină în acestea un *moment mecanic orbital* și un *moment mecanic de spin*. Între momentul magnetic măsurat în modul indicat mai sus și momentul mecanic,  $p$ , există relația:

$$\mu = g \frac{e}{2m} p \quad (6)$$

Când  $\mu$  este un moment orbital pur, atunci factorul  $g$  (factorul lui Landé) are valoarea 1, când  $\mu$  este un moment de spin,  $g$  are valoarea 2. Factorul  $g$  poate fi determinat prin metoda rezonanței electronice de spin.

**Paramagnetism.** Se întâlnește paramagnetism: *a.* La atomii sau ionii monoatomici ce posedă orbitali ocupați de câte un singur electron. *b.* La molecule (sau ioni poliatomici) în a căror compunere intră elemente cu orbitali ocupați de un singur electron. În această categorie intră numai elementele tranziționale, cu orbitali  $d$  sau  $f$ , parțial ocupați. *c.* La molecule cu număr impar de electroni, în care un orbital este ocupat de un singur electron. Asemenea molecule se numesc radicali liberi.

Paramagnetismul radicalilor liberi se datorește numai momentului de spin al electronului cu spin necompensat. La fel, un electron cu spin necompensat situat într-un orbital  $s$ , determină numai un moment de spin. În celelalte cazuri se manifestă și momentele magnetice orbitale. Diferitele momente magnetice dintr-o moleculă se însumează vectorial, cu respectarea anumitor reguli cuantice.

Se poate demonstra, prin procedee mecanic cuantice, că momentul magnetic,  $\mu$ , al unui mol de substanță, cu  $n$  electroni necompensați în moleculă, exprimat în magnetoni Bohr, este:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad (7)$$

Din această expresie se pot calcula momentele,  $\mu$ , ale unor substanțe cu  $n = 1, 2, 3, \dots$  electroni necompensați. Introducând valorile astfel aflate în ecuația 3, se află susceptibilitatea magnetică a

acestor substanțe:

*Tabela 11*

$n$	$\mu$ în $\mu_B$	$X_{mol} \cdot 10^6$ (20°C)
1	$\sqrt{3} = 1,73$	1280 C.G.S. e.m./mol
2	$\sqrt{8} = 2,84$	3390
3	$\sqrt{15} = 3,87$	6530

Cum  $X_{mol}$  este o proprietate ce poate fi determinată experimental în modul arătat mai sus, prin măsurarea ei se poate recunoaște prezența unui electron necompensat într-o moleculă și evalua concentrația moleculelor cu electroni necompensați într-un amestec. Un mol de radicali liberi, cu un electron necompensat în moleculă, are după cum se vede o susceptibilitate paramagnetică moleculară:  $X_{mol} = +1280 \cdot 10^{-6}$  C.G.S. e.m./mol<sup>1</sup>, la 20°C (293°K).

La aplicarea acestei metode (v. cap. “Radicali liberi”) trebuie să se țină seama că susceptibilitatea paramagnetică scade mult cu creșterea temperaturii. Pe de altă parte, nu se poate neglija faptul că, în moleculele paramagnetice, diamagnetismul nu este eliminat, așa că mărimea  $X_{mol}$  măsurată efectiv include și un termen negativ, mai mic, de diamagnetism, conform ecuației 1. De aceea este necesar să se corecteze susceptibilitatea moleculară măsurată, printr-un termen diamagnetic calculat din constante atomice și incremente de legătură, în modul arătat mai jos. (Termenul diamagnetic nu reprezintă de obicei decât câteva procente din susceptibilitatea paramagnetică.)

**Diamagnetismul compușilor organici.** Diamagnetismul este o proprietate a tuturor substanțelor, datorită inducerii în atomi și molecule, sub influența unui câmp magnetic exterior, a unor momente magnetice opuse câmpului (și independente de temperatură). Susceptibilitatea diamagnetică moleculară,  $X_{mol}$  se determină în modul arătat mai sus, cu balanța lui Gouy și se notează cu semnul *minus*.

Toate moleculele și atomii cu număr par de electroni, în care momentele magnetice sunt compensate, nu prezintă decât diamagnetism. Cum majoritatea electronilor din molecule sunt localizați la atomi, efectul global măsurat sub formă de susceptibilitate moleculară diamagnetică se poate calcula aditiv, din constante atomice și incremente pentru legături duble, triple etc., într-un mod mult asemănător cu cel folosit la refracția moleculară și la alte proprietăți fizice (P. Pascal, 1910).

<sup>1</sup> Unități electromagnetice c.g.s. pe mol.

O tabelă cuprinzând câteva constante atomice și incrementele diamagnetice de legături multiple este redată mai departe.

*Constante diamagnetice ale atomilor și incrementele  
legăturilor multiple*

Atomi	$-10^6 X$	Legături	$-10^6 X$
H	2,9	C=C	-5,5
C	6,0	C=C	-0,8
O	4,6	C=O	-6,3
N	5,6	C=N	-8,2

**Rezonanță electronică de spin (RES).** Metoda rezonanței electronice de spin (rezonanță paramagnetică electronică) se bazează pe observarea spectroscopică a unor tranziții între niveluri de energie diferite, depinzând de orientarea spinului electronic. Un electron necompensat posedă, după cum s-a mai spus, datorită rotației în jurul propriei axe, un moment magnetic de spin. Din cauza aceasta, electronul se comportă ca un mic magnet și tinde, sub influența unui câmp magnetic exterior, să se alinieze în sensul câmpului. Fenomenul prezintă analogie cu tendința de orientare a acului unei busole într-un câmp magnetic. Spre deosebire de aceasta, fenomenul la scara electronului este cuantificat, așa că momentul magnetic,  $\mu$ , nu poate adopta decât două orientări diferite, determinate de numărul cuantic de spin  $s = \frac{1}{2}$ . Una dintre aceste orientări, “paralelă” cu câmpul exterior, mai săracă în energie, posedă energia  $-\frac{1}{2}g\mu_B H$ , iar cealaltă, “antiparalelă” cu câmpul, posedă energia  $+\frac{1}{2}g\mu_B H$ . (În aceste expresii, constanta  $g$  are semnificația arătată la p. 123;  $\mu_B$  este magnetonul Bohr, iar  $H$  este câmpul magnetic.) Energia necesară pentru o reorientare a magnetului elementar, de la sensul cu energie mică la acela cu energie mare, este deci:

$$\Delta E = g\mu_B H \quad (8)$$

Cum, pe de altă parte,  $\Delta E = h\nu$ , frecvența care corespunde acestei energii va fi:

$$\nu = \frac{g\mu_B H}{h} \quad (9)$$

Se va produce deci o tranziție de reorientare, numai atunci când se absoarbe o cantă de energie radiantă cu frecvența  $\nu$ .

Expresia de mai sus se deosebește într-un mod esențial de expresiile de echivalență obișnuite ale spectrelor rotatorii, vibratorii și electronice (p. 91), prin faptul că nivelurile de energie proprii

ale moleculei absorbante (și deci și frecvența,  $\nu$ ) variază cu intensitatea câmpului magnetic  $H$ . Se produce deci absorbție numai dacă  $\nu$  are o valoare acordată cu intensitatea câmpului  $H$ .

Un câmp magnetic de 10.000 Oe (oersted), cum sunt cele folosite în practică, determină, conform ecuației 9, absorbția la o frecvență de cca. 28.000 MHz, corespunzând unei lungimi de undă de cca. 1 cm. Rezonanța electronică de spin se situează deci în regiunea spectrală a microundelor.

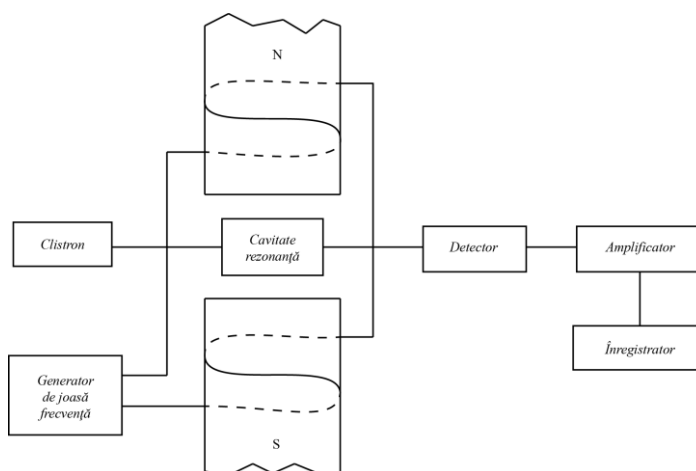


Fig. 36. Schema unui aparat pentru determinarea spectrelor de rezonanță electronică de spin.

Dispozitivul experimental pentru determinarea spectrelor de rezonanță electronică de spin se bazează pe tehnica microundelor (v. și p. 66). Drept sursă de radiație servește un tub electronic clistron, legat printr-un ghid de unde de o cavitate rezonanță. Aceasta conține substanța și este situată între polii unui electromagnet. Aici are loc, la valori concordante ale mărimilor  $\nu$  și  $H$ , absorbție de energie, care se manifestă printr-o scădere a intensității unde. Energia radiantă este apoi transformată de un detector în curent electric care este amplificat și condus la un instrument înregistrator. Cum varierea frecvenței radiației produsă de clistron prezintă dificultăți, se modifică progresiv intensitatea  $H$  a câmpului magnetic, cu ajutorul unui generator de joasă frecvență auxiliar (fig. 36). Se obțin pe înregistrator curbe ca acelea din fig. 37 *a* și *b*, reprezentând intensitatea absorbției în funcție de câmpul  $H$  (curba *b* reprezintă derivata întâi a curbei *a*, așa cum se obține la majoritatea aparatelor).

Primele determinări de rezonanță electronică de spin au fost efectuate de E. Zavoiski (1945), la  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , și de B.M. Kozirev și G. Salikhov (1947), la un radical organic. Metoda este importantă mai ales pentru detectarea și determinarea cantitativă a radicalilor liberi, fiind incomparabil mai sensibilă și exactă decât metoda susceptibilității paramagnetice.

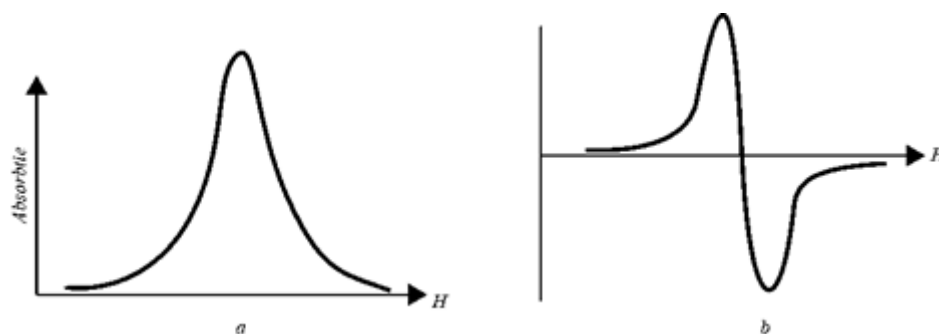


Fig. 37. Spectre de rezonanță electronică de spin (intensitatea absorbției în funcție de câmpul magnetic).

Prin studiul așa-numitei *structuri hiperfine* a benzilor de absorbție se obțin și alte informații importante despre structura radicalului.

Mărimea  $g$ , din ecuația 9 de la p. 89, este o proprietate a substanțelor și poate fi determinată cu ajutorul acestei ecuații, dacă se lucrează cu  $\nu$  și  $H$  cunoscute. La radicalii liberi organici,  $g$  are valoarea aproximativ (dar nu exact) 2. Acest rezultat confirmă o concluzie mai veche a măsurătorilor de susceptibilitate, anume că momentul paramagnetic al radicalilor liberi este determinat numai de momentul de spin al electronului, fără vreo influență din partea momentelor orbitale. La metalele tranziționale și la lantanide, momentele orbitale se manifestă însă puternic.

**Rezonanță magnetică nucleară (RMN).** Nu numai electronii, dar și nucleele multor atomi se comportă ca mici magneti permanenți. Momentele lor magnetice sunt însă de cca.  $10^3$  ori mai mici decât momentele electronilor. Nucleele atomice posedă numere cuantice de spin nuclear,  $I$ , similare numerelor cuantice electronice. Nucleele atomice care sunt compuse dintr-un număr par de protoni și neutroni au spinul magnetic nuclear  $I = 0$  și deci nu au moment magnetic ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  și  $^{32}\text{S}$ ). Numai acele nuclee au moment magnetic, care conțin un număr impar de protoni, de neutroni sau de ambele aceste particule. Printre acestea sunt utilizate, pentru măsurători de rezonanță magnetică nucleară, în special nucleele  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  și  $^{31}\text{P}$  care au numărul cuantic de spin  $1/2$ .

Când un nucleu cu număr cuantic de spin diferit de zero este plasat într-un câmp magnetic, vectorul momentului magnetic se poate orienta în diferite moduri, fiecare orientare corespunzând unei anumite energii a magnetului nuclear. În total sunt permise  $2I + 1$  orientări, deci pentru un nucleu cu numărul de spin  $I = 1/2$  sunt posibile două orientări. Pentru fiecare orientare a magnetului nuclear în câmpul magnetic, momentul magnetic poate fi considerat ca rezultanta a două componente, una paralelă, iar cealaltă perpendiculară pe câmpul aplicat. Dacă însemnăm cu  $\mu$  componenta momentului magnetic în direcția paralelă câmpului, atunci diferența între nivelurile de energie ale celor două orientări permise ale unui nucleu (cu număr de spin nuclear  $1/2$ ), într-un câmp  $H_0$ , este:

$$\Delta E = (\mu H_0)/I$$

iar frecvența  $\nu_0$  la care se produce tranziția între cele două niveluri este dată de relația  $\Delta E = h\nu_0$  (în care  $h$  este constanta lui Planck). Într-un câmp  $H_0 = 10.000$  Oe și pentru nucleul hidrogenului (proton),  $\nu_0 = 42,577$  megacicli/secundă.

O asemenea frecvență este situată în domeniul spectral al undelor de radio. Drept sursă de radiații se utilizează un post de emisie care emite o frecvență constantă. Pentru detectare servește un montaj cu punte de înaltă frecvență. Substanța, conținută de obicei într-un tub de sticlă, este plasată într-un câmp magnetic perfect omogen, generat de un magnet. Variindu-se câmpul magnetic (cu ajutorul unei bobine auxiliare), magneții nucleari sunt excitați de la orientarea de energie joasă la orientarea de energie înaltă, în momentul când este atinsă valoarea  $H_0 = h\nu_0 I / \mu$  particulară a nucleului cercetat. Prin aceasta se induce, în bobina de recepție, un semnal care este detectat, amplificat și înregistrat.

Spectrele de rezonanță magnetică nucleară (spectre RMN) ne informează despre câmpurile magnetice locale ce înconjoară un anumit nucleu magnetic. Cum aceste câmpuri magnetice emană de la mișcările electronilor și de la dipolii magnetici ai nucleelor din vecinătate, se pot trage o serie de concluzii despre distribuția acestor electroni și despre aranjarea nucleelor vecine, adică despre structura, stereochemia și legăturile moleculelor respective. Deși recentă, metoda spectrelor RMN a devenit de o importanță primordială pentru cercetarea chimică. Fiecare substanță are un spectru RMN caracteristic, care poate servi pentru identificarea substanței, ca “amprentă digitală”, în același mod ca spectrele în infraroșu. Afară de aceasta, în spectrele RMN apar unele efecte deosebit de utile pentru elucidarea problemelor de structură.

*Deplasări chimice.* Ecuațiile de mai sus arată în ce mod frecvența  $\nu_0$ , care excită un magnet nuclear, depinde de câmpul magnetic  $H_0$  aplicat acestui nucleu. În practică se observă întotdeauna o mică diferență între  $H_0$  și câmpul aparent observat  $H_{ap}$ :

$$H_0 = H_{ap}(1 - \sigma)$$

Mărimea  $\sigma$ , numită *constantă de ecranare*, depinde de vecinătățile particulare ale fiecărui nucleu, și anume ea măsoară un efect al câmpului asupra mișcării electronilor. Câmpul magnetic aplicat determină o mișcare a electronilor în jurul nucleului, într-un plan perpendicular pe câmp, producând astfel un câmp opus celui aplicat. Acesta mărește ecranarea nucleului, deplasând rezonanța spre valori mai mari ale câmpului. Din cauza aceasta fiecare tip de protoni dintr-o moleculă produce, în spectrul RMN, un semnal diferit.

În practică se utilizează o substanță de referință, care se adaugă în soluție în cantități mici (standard intern). Dacă se notează cu  $H_s$  și  $H_r$  câmpurile magnetice ale substanței cercetate și ale substanței de referință, se definește astfel o mărime  $\delta$  (fără dimensiuni) numită *deplasarea chimică*:

$$\delta = 10^6 (H_s - H_r) / H_r = 10^6 (\nu_s - \nu_r) / \nu_r$$

La determinarea spectrelor RMN ale nucleelor de hidrogen se folosește de obicei drept standard intern tetrametilsilanul,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , care dă un singur semnal de rezonanță, într-o regiune în care nu apar decât rar semnalele altor protoni.

În figura 38a este redat spectrul RMN al etanolului, care după cum rezultă din formula de structură,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ , conține trei tipuri de protoni.





Fig. 39. Spectre de rezonanță magnetică nucleară protonică ale etanolului.

a - Spectru de rezoluție joasă; b - spectru de rezoluție înaltă, prezentând structura fină.

Aria fiecărui semnal din spectrul RMN este proporțională cu numărul de protoni care produc acel semnal. Ariile relative ale celor trei semnale din spectrul etanolului sunt în raporturile 3:2:1 și corespund deci protonilor de la grupele  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  și  $\text{OH}$ . Exemplul acesta arată în ce mod este posibil să se determine numărul protonilor cu vecinătăți identice dintr-o moleculă.

*Interacțiuni de cuplare a spinilor nucleari.* Figura 38b reprezintă spectrul RMN al etanolului cu un aparat de rezoluție înaltă. Se observă aceleași trei semnale ca în spectrul de rezoluție joasă, dar fiecare semnal prezintă structură fină, adică este scindat în mai multe benzi înguste. Structura fină este datorită faptului că spinul unui magnet nuclear, dintr-o anumită poziție a moleculei, poate cupla cu spinii magneților nucleari din alte poziții. Efectul se transmite prin electronii de legătură. După cum se vede, semnalul grupei  $\text{CH}_3$  este scindat într-un triplet, iar semnalul grupei  $\text{CH}_2$  este scindat într-un cvartet. Distanțele dintre maximele semnalelor structurii fine sunt o măsură pentru *constantă de cuplare spin-spin*,  $J$ , care este independentă de câmpul aplicat și se exprimă în cicluri/secundă. Cunoașterea acestei constante este de mare utilitate în lucrări pentru determinarea structurii.

## 6. TERMOCHIMIE. ENERGII DE LEGĂTURĂ

Cunoașterea *căldurilor de reacție* (entalpiilor de reacție,  $\Delta H$ ) este interesantă din două motive: pentru a evalua conținutul în energie al moleculelor și pentru a prevedea mersul reacțiilor chimice. Aici ne vom ocupa de primul dintre aceste aspecte (v. și p. 149).

Sunt două metode pentru determinarea căldurilor de reacție, una directă, alta indirectă. Prima constă în efectuarea reacției într-un calorimetru, care firește trebuie să fie anume adaptat pentru fiecare reacție studiată. Metoda indirectă constă în determinarea căldurii de ardere. Arderea duce în toate cazurile la aceiași produși de reacție ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{SO}_2$  etc.). Cunoscându-se căldurile de ardere ale tuturor compușilor ce iau parte la o reacție, se poate ușor calcula căldura (entalpia) de reacție, a reacției respective, prin aplicarea legii lui Hess.

**Călduri de ardere.** Pentru determinarea căldurii de ardere se utilizează bomba calorimetrică (J. Thomsen, 1851; M. Berthelot, 1864). Aceasta este un recipient de oțel inoxidabil, rezistent la presiune, în care se arde o cantitate cântărită de substanță, sub o presiune inițială de cca. 20 at oxigen. Substanța se aprinde prin volatilizarea unei sârme de fier, cu ajutorul unui curent electric, și este instantanee. Bomba este cufundată, în timpul arderii, într-un calorimetru de apă. Căldura de ardere (la volum constant) astfel măsurată se recalculează pentru presiune constantă și se corectează pentru abaterile de la condițiile gazelor ideale.

Metoda bombei calorimetrice a fost mult perfecționată în timpul din urmă. În afară de bomba calorimetrică statică, menționată mai sus, se utilizează și o bombă rotativă, în care se introduce un lichid, apă, respectiv o soluție reducătoare sau oxidantă.

*T a b e l a 12*

*Călduri de ardere ale alcanilor, alchenelor și alcoolilor primari<sup>1</sup>*

<i>Alcani normali:</i>		$\Delta H_c$ kcal/mol	Diferențe pentru grupa $\text{CH}_2$
Metan	$\text{CH}_4$	212,80	160,02
Etan	$\text{C}_2\text{H}_6$	372,82	157,78
Propan	$\text{C}_3\text{H}_8$	530,60	157,05
<i>n</i> -Butan	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	687,65	157,51
<i>n</i> -Pentan	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	845,16	157,4
<i>n</i> -Hexan	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	1002,6	157,4
<i>n</i> -Heptan	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	1160,0	157,4
<i>n</i> -Octan	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	1317,4	
<i>Alchene cu dublă legătură marginală:</i>			
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	337,23	154,76
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	491,99	157,46
Etenă	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{H}_5$	649,45	157,4
Propenă	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_3\text{H}_7$	806,8	157,5
1- <i>n</i> -Butenă 1- <i>n</i> -Pentenă 1-	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_4\text{H}_9$	964,3	157,4
<i>n</i> -Hexenă 1- <i>n</i> -Heptenă 1-	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_5\text{H}_{11}$	1121,7	157,4
<i>n</i> -Octenă	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_{13}$	1279,1	157,5
1- <i>n</i> -Nonenă 1- <i>n</i> -Decenă	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_7\text{H}_{15}$	1436,6	157,4
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_8\text{H}_{17}$	1594,0	
<i>Alcoolii primari cu catenă normală:</i>			
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	182,58	154,20
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	336,78	156,42
Propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	493,20	156,70
Butanol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	649,90	156,85
Pentanol	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	806,75	156,85
Hexanol	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	963,60	157,00
Heptanol	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	1120,60	157,00
Octanol	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	1277,60	157,00
Nonanol	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	1434,60	157,00
Decanol	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	1591,60	

<sup>1</sup> Determinate în stare gazoasă sau recalculate pentru starea gazoasă, la 25°C și presiunea constantă de 1 at, după F. Rossini, K. S. Pitzer și colaboratori.

Cu ajutorul acestui dispozitiv se obțin călduri de ardere exacte și în cazul compușilor cu sulf (care dau prin ardere amestecuri de  $\text{SO}_2$  și  $\text{SO}_3$ ), sau cu iod (care dau  $\text{I}_2 + \text{HI}$ ) etc. În bomba rotativă, produșii de ardere ai acestor elemente sunt transformați în substanțe unitare ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectiv  $\text{HI}$ ) ale căror călduri de formare și dizolvare în apă sunt bine cunoscute. Au fost determinate, în mod deosebit de exact, căldurile de ardere ale hidrocarburilor, datele acestea fiind importante pentru industria petrolului.

În tabela 12 sunt redate căldurile de ardere (notate cu  $\Delta H_c$ ) ale primilor termeni din trei serii omoloage diferite. Din examinarea cifrelor (făcând abstracție de primii 2-3 termeni) reiese o regularitate generală: diferențele dintre căldurile de ardere a doi termeni consecutivi dintr-o serie omoloagă sunt constante, cca. 157 kcal/mol<sup>1</sup>.

Tabela 13

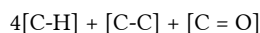
Constantele legăturilor covalente pentru calculul căldurilor de ardere  
ale moleculelor neconjugate

Legătura	kcal/mol	Legătura	kcal/mol
C-H	54,0	C-Cl	2,9
C-C	49,3	C-Br	26,9
C=C în $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	121,2	C-I	38,7
în $\text{RHC}=\text{CH}_2$	119,1	O-H	7,5
în $\text{RHC}=\text{CHR}$	117,7	N-H	30,5
în $\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	114,0		
în $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	112,0		
C $\equiv$ C în $\text{HC}\equiv\text{CH}$	202,6	Corecții pentru:	
în $\text{RC}\equiv\text{CH}$	197,7	Carbon terțiar	-1,7
în $\text{RC}\equiv\text{CR}$	193,6	Carbon cuaternar	-4,2
C-O	10,0	Inel de 5 atomi	+ 6,0
C=O în $\text{CH}_2=\text{O}$	26,5	Inel de 6 atomi	+ 1,0
în $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	19,8	Alcool secundar	-3,6
în $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$	13,5	Alcool terțiar	-8,8
C-N	33,0	Acetal	-3,0
C=N	60,3	Grupă metoxil	+3,0
C $\equiv$ N	97,6		

Căldura de ardere este deci o proprietate aditivă a substanțelor. În tabela 13 sunt redate o serie de „constante” și corecții ale diferitelor tipuri de legături covalente, putând servi la evaluarea aproximativă a căldurilor de ardere ale compușilor organici. Aceste mărimi au fost determinate printr-un procedeu de calcul simplu, similar cu cel folosit la calcularea refracțiilor de legătură (p. 118), pornindu-se de la un număr mare de călduri de ardere determinate experimental la molecule neconjugate (F. Klages, 1949).

<sup>1</sup> În sistemul internațional de unități (SI) se folosește unitatea kJ/mol (1 kcal = 4,184 kJ).

Așa de ex., căldura de ardere a acetaldehidei,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (în stare gazoasă), se află însumând valorile din tabelă corespunzând următoarelor legături:

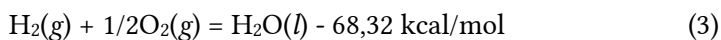


Se obține  $\Delta H_c = -285,1$  kcal/mol; valoarea determinată experimental este de  $-285,0$  kcal/mol.

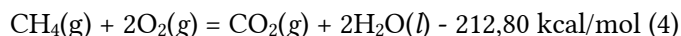
**Călduri de formare.** Prin *căldura de formare* (sau mai corect *entalpia de formare*) a unui compus se înțelege cantitatea de căldură, în kilocalorii, degajată sau absorbită la formarea unui mol din acest compus, din elemente (în stare standard, v. mai jos). De ex. căldura de formare a metanului este căldura ce se degajă în următoarea reacție:



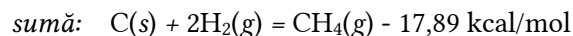
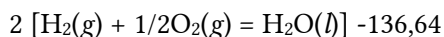
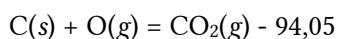
Căldura de reacție, în cazul unei asemenea reacții, nu poate fi determinată direct, dar ea poate fi aflată în mod indirect din căldurile de ardere ale metanului și ale elementelor componente, carbonul și hidrogenul. Căldurile de ardere ale unui atom-gram de carbon și ale unui atom-gram de hidrogen (ambii în stare standard) au valorile ce decurg din următoarele reacții termo-chimice:



Căldura de ardere a metanului este căldura următoarei reacții:



Căldura de formare a metanului se află (conform legii lui Hess) însumând ecuațiile 2 și 3 cu ecuația 4 inversată, astfel încât să se obțină ecuația 1:



Prin urmare, căldura de formare (din elemente în stare standard) a unei substanțe se află scăzând căldura ei de ardere din suma căldurilor de ardere ale elementelor componente.

La folosirea ecuațiilor termochimice trebuie să se țină seamă de unele reguli și convenții:

a. Cantitățile de căldură degajate în reacție (pierdute de sistem) se notează cu *minus*; cele absorbite de sistem, în cursul reacției, cu *plus*.

b. Toate măsurătorile de călduri de reacție se raportează la substanțele (inclusiv elementele) în *stare standard*, adică la o anumită temperatură și presiune. Aceasta este necesar fiindcă, variind temperatura, conținutul caloric al substanțelor (entalpia lor) variază în mod diferit de la substanță la substanță, căldurile specifice ale substanțelor fiind diferite. Apoi, prin varierea temperaturii se pot produce schimbări de stare de agregare sau de formă cristalină, care au loc cu absorbție sau degajare de căldură (călduri latente).

Drept stare standard s-a convenit să se aleagă starea în care se află substanțele la temperatura de  $25^\circ\text{C} = 298\text{K}$  și

presiunea de 1 at. Pentru substanțele solide, starea standard este acea formă cristalină care este stabilă în condițiile standard, de ex., pentru carbon, grafitul.

Căldura de formare determinată în condițiile de mai sus se numește *căldură de formare din elemente în stare standard* și se notează cu  $\Delta H_f$  sau  $\Delta H_{298}^\circ$  (indicele  $^\circ$  superscris referindu-se la presiunea standard). Mărimea aceasta are un caracter convențional, deoarece se bazează pe premisa, evident incorectă, că entalpiile elementelor în stare standard sunt egale cu zero. Din cauza alegerii unei asemenea stări standard arbitrare, căldurile de formare ale compuşilor organici au uneori valori negative (v. mai sus metanul), alte ori valori pozitive (de ex. +12,49 kcal/mol la etenă și +19,82 kcal/mol la benzen), fără ca aceste deosebiri de semn să aibă o semnificație fizică fundamentală.

Ne putem imagina orice sinteză a unei combinații organice ca un proces decurgând în două etape: disocierea elementelor în atomi liberi și recombinarea acestora spre a da combinația respectivă. Potrivit acestei concepții, pentru a obține metan,  $\text{CH}_4$ , pornind de la elementele carbon (grafit) și hidrogen (molecule  $\text{H}_2$ ), ambele în stare standard, ne imaginăm că elementele disociază întâi în atomi liberi C și H (în stare de gaz, de  $25^\circ$  și 1 at) și că acești atomi se combină apoi spre a da molecule  $\text{CH}_4$  (în stare standard). Cantitatea de căldură degajată în această ultimă reacție se numește *căldură de formare din atomi liberi*,  $\Delta H_a$  (K. Fajans, 1920). Această mărime oglindește mult mai bine conținutul caloric (entalpia) moleculelor decât căldura de formare din elemente în stare standard. Căldura de formare din atomi are semn negativ, deoarece atomii liberi se combină întotdeauna cu degajare de energie. Dimpotrivă disocierile elementelor, cum sunt carbonul și hidrogenul, în atomi liberi C și H, sunt reacții endoterme având loc cu absorbție considerabilă de căldură. Căldura de formare din elemente în stare standard apare astfel ca o diferență mică între două valori numerice mult mai mari.

Pentru a afla căldura de formare din atomi a unui compus, trebuie deci să cunoaștem căldura sa de formare din elemente în stare standard și căldurile de disociere ale elementelor componente. La elementele gazoase, cu molecule biatomice, cum sunt  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  etc. căldura de formare a unui atom liber este egală cu jumătate din energia de disociere în atomi a moleculei. Aceasta se determină, cu mare exactitate, din spectrele vibratorii ale moleculelor. După cum s-a arătat în alt loc, energia de disociere a moleculei  $\text{H}_2$  este de 103,3 kcal/mol (v. p. 96). Oarecare dificultăți, astăzi depășite, a produs determinarea căldurii de formare a atomilor liberi de carbon. Aceasta este egală cu energia necesară pentru a detașa un atom liber de carbon din rețeaua cristalină a grafitului, căci la temperatura ridicată la care are loc vaporizarea grafitului (cca.  $2800^\circ$ ) se formează direct carbon gazos mono-atomic. Căldurile de formare ale atomilor liberi, din elemente în stare standard sunt, pentru câteva elemente uzuale:

C	H	O	N	F	Cl	Br	I	
-170	-51,7	-58,6	-112,6	-19	-28,5	-22,7	-17,2	kcal/atom-gram

Potrivit celor de mai sus, căldurile de formare din atomi, ale metanului, etenei și benzenului, vor fi:

$$\text{Metan: } \Delta H_a = -17,9 - 170 - (4 \times 51,7) = -394,7 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Etenă: } \Delta H_a = +12,5 - (2 \times 170) - (4 \times 51,7) = -534,3 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Benzen: } \Delta H_a = +19,8 - (6 \times 170) - (6 \times 51,7) = -1310,4 \text{ kcal/mol}$$

**Energii de legătură.** Căldura de formare din atomi este, în primă aproximație, o proprietate aditivă a moleculelor, întocmai ca refracția moleculară sau susceptibilitatea diamagnetică. În ipoteza că legăturile din aceeași moleculă nu se influențează reciproc, se poate atribui fiecărei legături o anumită *energie de legătură*,  $E_l$ , constantă (mai corect ar fi termenul entalpie de legătură), în așa mod încât suma tuturor energiilor de legătură să fie egală cu căldura de formare din atomi.

Energiile de legătură se determină în mod asemănător cu alte proprietăți aditive (v. p. 83). Astfel, energia legăturii C-H este 1/4 din căldura de formare a moleculei CH<sub>4</sub>. Energia legăturii C-C este egală cu căldura de formare a moleculei C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, *minus* suma energiilor a 6 legături C-H. Scăzând căldura de formare a *n*-hexanului (-1783,8 kcal) din aceea a *n*-heptanului (-2063,1 kcal) se obține căldura de formare a grupeii CH<sub>2</sub> (-279,3 kcal). Aceasta este egală cu suma unei legături C-C și a două legături C-H. Pe de altă parte, un raționament simplu arată că energia unei legături C-C este aproximativ egală cu jumătate din căldura de vaporizare a carbonului. Într-adevăr, de la fiecare atom de carbon din rețeaua diamantului pornesc patru legături, iar fiecare legătură unește doi atomi de carbon; când se desprinde un atom de carbon din rețeaua diamantului, se rup deci  $4/2 = 2$  legături. Energia unei legături C-C, în rețeaua diamantului, este deci  $-170/2 = -85$  kcal, puțin mai mare decât energia legăturii C-C din tabela 14, unde sunt trecute valori medii deduse din căldurile de formare ale unui mare număr de compuși organici, cu molecule neconjugate.

Tabela 14

*Energii de legătură ( $-E_l$ ; valori medii, în kcal/mol)*

H-H	103,4	C-C (diamant)	85	C=N	147
F-F	~37	C=C	146,5	C≡N	210
Cl-Cl	57,1	C≡C	200	C-S	57
Br-Br	45,4	C-H	98,5	H-F	~135
I-I	35,6	C-F	116	H-Cl	102,1
O-O (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	34	C-Cl	78	H-Br	86,7
O=O	117,2	C-Br	68	H-I	70,6
N-N(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	37	C-I	51	H-O	110
N=N	100	C-O	85	H-S	81
N≡N	225,2	C=O	177	H-N	93
C-C (comp. org.)	81	C-N	73		

Cifrele din tabelă arată că legătura C-C este mai puternică decât alte legături simple între atomi identici, de ex. decât legăturile O-O (din peroxizi) și N-N (din hidrazine). Aceasta explică pe de o parte marea stabilitate a compușilor organici, pe de altă parte marea ușurință cu care se rup legăturile O-O, N-N, C-Br etc. în multe reacții chimice. Se observă apoi că legăturile C=C și C≡C, deși sunt mai tari decât legătura C-C, au energii mai mici decât dublul sau triplul energiei

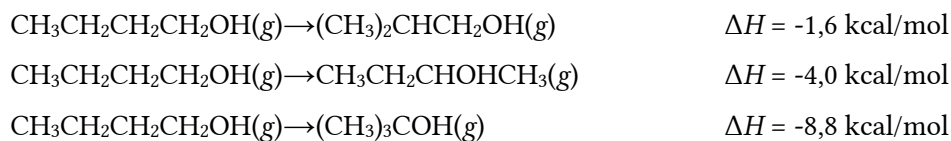
de legătură a acesteia. Dimpotrivă, legăturile duble și triple la care participă atomi de azot au energii de legătură mai mari decât dublul sau triplul legăturilor simple respective.

Aditivitatea energiilor de legătură este aproximativă. Chiar la substanțe saturate, cum sunt cei trei pentani izomeri, formulați mai jos, se observă diferențe între căldurile de formare calculate cu ajutorul energiilor de legătură (din tabela 14) și valorile determinate experimental (se indică și căldurile de ardere,  $\Delta H_c$ , pe baza cărora au fost calculate căldurile de formare din atomi,  $\Delta H_a$ ).

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
$\Delta H_c$	-845,3	-843,2	-840,5 kcal/mol
$\Delta H_a$	-1505,3	-1507,4	-1510,1 kcal/mol

După cum se vede, izomerul cu catena cea mai ramificată are căldura de ardere cea mai mică și căldura de formare cea mai mare. Acest izomer este cel mai sărac în energie, deci cel mai stabil. Căldura de formare calculată din energii de legătură este, pentru pentan, de -1506 kcal/mol.

În mod similar s-a găsit că alcoolii terțiari sunt mai săraci în energie decât cei secundari sau primari, iar cei cu catenă ramificată sunt mai săraci în energie decât cei cu catenă liniară sau mai puțin ramificată. Astfel, din căldurile de ardere se calculează (prin aplicarea legii lui Hess) că următoarele transformări (imaginare) sunt exoterme:

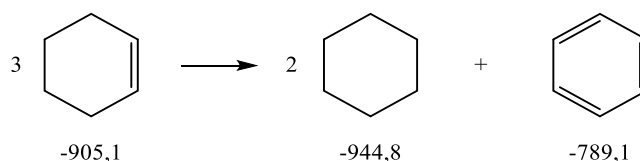


Din aceste exemple rezultă că energiile de legătură nu pot fi utilizate decât în calcule aproximative.

**Energii de conjugare.** La moleculele conținând legături duble conjugate se observă diferențe mari între căldurile de formare calculate din energii de legătură și căldurile de formare determinate experimental: întotdeauna ultimele sunt mai mici (mai negative). Cu alte cuvinte, molecula reală este mai săracă în energie decât o moleculă ipotetică, în care electronii ar fi localizați în legăturile duble și simple rigide, reprezentate prin formule de structură obișnuite. Concluzia care se impune este că *molecula este stabilizată prin conjugare*.

S-a definit în alt loc (p. 78) *energia de conjugare* ca diferența dintre energia corespunzând unei structuri limită și energia reală a moleculei. Astfel energia de conjugare a benzenului poate fi evaluată din reacția de disproportionare pe care o suferă ciclohexena în contact cu un catalizator de hidrogenare-dehidrogenare, cum este platina. În aceste condiții, ciclohexena se transformă

cantitativ în ciclohexan și benzen (J. Boeseken, 1913; N. D. Zelinski, 1924):



Cifrele de sub fiecare formulă reprezintă, în kcal /mol, căldurile de ardere ale substanțelor respective în stare gazoasă. Din următorul calcul simplu:

$$3(-905,1) - 2(-944,8) - (-789,1) = -36,6 \text{ kcal/mol}$$

rezultă că sistemul compus din doi moli de ciclohexan și un mol de benzen este mai sărac în energie, deci mai stabil, decât sistemul compus din trei moli de ciclohexena.

Energia de conjugare a unei molecule se poate calcula aproximativ și cu ajutorul energiilor de legătură. Astfel, potrivit formulei lui Kekule, benzenul se compune din următoarele legături:

$$3[\text{C-C}] + 3[\text{C=C}] + 6 [\text{C-H}]$$

ale căror energii, conform tabeli 14, însumate, duc la următoarea căldură de formare calculată:

$$3(-81) + 3(-146,5) + 6(-98,5) = -1273,5 \text{ kcal/mol}$$

Căldura de formare a benzenului, determinată experimental, fiind -1310,4 kcal/mol (v. mai sus) rezultă că energia de conjugare este:

$$-1310,4 - (-1273,5) = -36,9 \text{ kcal/mol}$$

O altă metodă pentru determinarea energiei de conjugare folosește direct constantele căldurilor de ardere din tabela 13. (Un calcul aritmetic elementar arată că energiile de formare ale atomilor liberi, din elemente în stare standard, se elimină în calculul energiei de conjugare din energii de legătură, după metoda expusă mai sus.) Calculând cu datele din tabela 13, căldura de ardere a unei molecule compusă din 3 legături C-C, 3 legături C=C și 6 legături C-H, neconjugate între ele, se obține:  $\Delta H_C = -825,0 \text{ kcal/mol}$ . Căldura de ardere a benzenului determinată experimental este de -789,1 kcal/mol, de unde rezultă o energie de conjugare de:

$$-825,0 - (-789,1) = -35,9 \text{ kcal/mol}$$

Pe lângă aceste două metode empirice pentru determinarea energiei de conjugare (și o a treia bazată pe căldurile de hidrogenare expusă mai departe), amintim că prin calcule mecanic cuantice se poate obține, pe bază pur teoretică, o mărime numită energie de rezonanță, a cărei semnificație fizică corespunde aceleia a energiei de conjugare. Se găsesc în acest fel valori de cca. 35 kcal/mol, pentru energia de conjugare a benzenului.

După o concepție nouă, care merită o deosebită atenție, energiile de legătură utilizate curent (tabela 14) suferă de neajunsul că nu țin seama de starea de hibridizare a atomilor de carbon. Din cauza aceasta energiile de conjugare, evaluate cu ajutorul acestor date, sunt prea mari (M. J. S. Dewar, 1960). Se propun energii de legătură distincte pentru toate tipurile de legături C-C posibile ( $sp^3-sp^3$ ,  $sp^3-sp^2$ ,  $sp^3-sp$ ,  $sp^2-sp^2$  etc.), la fel și pentru C=C și C-H. Cu ajutorul acestor date se calculează pentru butadienă o energie de conjugare de cca. 2 kcal/mol, iar pentru benzen și omologii săi 21 kcal/mol.

**Călduri de hidrogenare.** Metodele empirice, descrise mai sus, suferă de neajunsul (comun și altor variante ale metodei termochimice) că mărimea semnificativă rezultă ca o diferență mică între două valori mari, determinate experimental. Prin acest procedeu erorile experimentale se amplifică mult. Defectul acesta este eliminat, într-o mare măsură, prin determinarea directă a căldurilor de hidrogenare ale compușilor nesaturați și aromatici, în fază de vapori, după G. B. Kistiakovski (1935). Căldura degajată în reacție se măsoară foarte exact, într-un calorimetru



special, la 82° și 1 at.

În tabela 15 sunt redată căldurile de hidrogenare ale unor monoalchene. Se observă că omologii etenei, cu grupe alchil legate de atomii de carbon ai dublei legături au călduri de hidrogenare mai mici decât etena nesubstituită. Substituirea cu grupe alchil coboară deci conținutul în energie al dublei legături, stabilizând molecula. Efectul crește cu numărul grupelor alchil și este explicat prin efectul inductiv, respingător de electroni, +I, al grupelor alchil. Acesta mărește densitatea de electroni la dubla legătură, inhibând prin aceasta adăptia de electroni în cursul hidrogenării.

Tabela 15

*Călduri de hidrogenare ale unor monoalchene*

Substanța :			-kcal/mol
1.	Etenă	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	32,8
2.	1-Propenă	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	30,1
3.	1-Butenă	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	30,3
4.	1-Heptenă	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	30,1
5.	tert-Butilenă	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	30,3
6.	cis-2-Butenă	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	28,6
7.	trans-2-Butenă	—	27,6
8.	Izobutenă	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	28,4
9.	2-Pentenă	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_5$	28,0
10.	Ciclopentenă	$\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3$	26,9
11.	Ciclohexenă	$\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4$	28,6
12.	Trimetilenă	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	26,9
13.	Tetrametilenă	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	26,6

medie 30,2

medie 28,0

medie 26,7

Tabela 16

*Călduri de hidrogenare ale unor hidrocarburi  
cu duble legături conjugate și aromatice  
(-kcal/mol)*

Substanța:	Calculat <sup>1</sup> :	Observat:	Energie de conjugare
1,4-Pentadienă	60,6 (3)	60,8	-
1,5-Hexadienă	60,6 (3)	60,5	-
1,3-Butadienă	60,6 (3)	57,1	3,5
Ciclopentadienă	53,8 (10)	50,9	2,9
1,3-Ciclohexadienă	57,2 (11)	55,4	1,8
Benzen	85,8 (11)	49,8	36,0
Etilbenzen	84,1 (11, 12)	48,9	35,2
orto-Xilen	82,4 (11, 12)	47,3	35,1

<sup>1</sup> Cifrele din paranteză indică monoalchena de referință din tabela 15.

*cis*-2-Butena are, după cum se știe (p. 31), un conținut în energie mai mare decât *trans*-2-butena; căldura de hidrogenare este, în consecință, mai mare. Se va observa că *cis*-2-butena are aceeași căldură de hidrogenare ca ciclohexena, ambele molecule având configurație *cis*.

În tabela 16 sunt redate căldurile de hidrogenare ale mai multor diene și hidrocarburi aromatice. Primele două diene din tabelă nu conțin duble legături conjugate: căldura lor de hidrogenare este aproape exact egală cu dublul căldurii de hidrogenare a 1-butenei. La ceilalți compuși se observă diferențe. Astfel, în cazul benzenului, dacă electronii  $\pi$  ar fi localizați în duble legături de același tip ca dubla legătură a ciclohexenei (cu care se aseamănă cel mai mult structural), căldura de hidrogenare ar trebui să fie:  $3(-28,6) = -85,8$  kcal. Căldura de hidrogenare a benzenului este însă numai  $-49,8$  kcal/mol; diferența de  $36,0$  kcal/mol reprezintă energia de conjugare a benzenului, adică energia ce se degajă când o moleculă care ar avea structură Kekule ar trece în molecula de benzen, cu duble legături conjugate.

Din examinarea tabelii 16 se poate trage o concluzie importantă: compușii cu conjugare deschisă (v. p. 79), ca butadiena, ciclopentadiena și ciclohexadiena, au energii de conjugare considerabil mai mici decât compușii aromatici, cu conjugare izovalentă. Conjugarea izovalentă și, în special, conjugarea aromatică determină o stabilitate cu totul deosebită a moleculelor.

Metoda căldurilor de hidrogenare a fost aplicată și în cazul altor compuși nesaturați, cum sunt unii eteri și aldehide nesaturate.

**Energii de disociere.** La definirea noțiunii de energie de legătură (p. 134) se presupune, de ex., că toate legăturile C-H, indiferent de structura moleculelor cărora aparțin, au același conținut în energie. Aplicarea unor metode mai exacte a arătat însă că energia legăturilor variază cu structura moleculelor. Astfel, energia necesară pentru a rupe prima legătură C-H din molecula de metan nu este egală cu o pătrime din energia totală consumată pentru a desface această moleculă în atomii ce o compun și ea este de asemenea diferită de energia legăturilor C-H din etan, benzen și din alți compuși. De aceea este necesar să se facă deosebire între energii de legătură, care sunt niște valori medii aproximative, și *energii de disociere*,  $D$ , care sunt proprietăți specifice ale legăturilor din molecule. (În cazul moleculelor biatomice, firește, cele două noțiuni se confundă.)

Cunoașterea energiilor de disociere ale legăturilor este de folos pentru lămurirea mecanismelor reacțiilor chimice, de ex. a posibilității apariției de intermediari nestabili: radicali, atomi și ioni.

S-au cercetat mai multe metode pentru măsurarea energiilor de disociere. Una din ele este *metoda echilibrului termic*. Din constanta de echilibru a unei reacții de disociere termică se calculează, prin aplicarea unor ecuații termodinamice, cunoscute, energia de disociere. Metoda este utilă mai ales în cazul moleculelor biatomice, cum este molecula  $I_2$ .

*Metodele cinetice*, de aplicație mai largă, pornesc de la premisa că, într-o reacție de disociere de tipul:

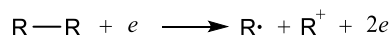


energia de activare a recombinației celor doi radicali liberi formați,  $A\cdot$  și  $B\cdot$ , este zero. În consecință energia de activare a reacției de disociere este egală cu căldura de reacție,  $\Delta H$  (despre energia de activare, v. p. 167). Ipoteza are justificări experimentale temeinice.

Pentru a determina energia de activare, este necesar să se măsoare viteza reacției de disociere a moleculei A-B, sau, ceea ce este același lucru, viteza de formare a radicalilor A• și B•, la diferite temperaturi. Pentru asemenea măsurători au fost puse la punct mai multe metode. Una din ele folosește spectrometrul de masă, cu ajutorul căruia se pot identifica direct radicalii formați, de ex. într-o descompunere termică, și se pot măsura masele lor.

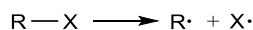
O altă metodă constă în efectuarea descompunerii termice a substanței cercetate, într-un curent de vapori de toluen, ale cărui molecule se combină imediat cu radicalii liberi formați prin descompunerea termică a unei substanțe. În ce mod se utilizează rezultatele acestor măsurători, pentru a evalua energia de disociere a legăturii rupte, se va arăta în alt loc (p. 177).

*Metoda impactului de electroni* constă în bombardarea moleculelor cercetate, în formă gazoasă, cu un fascicul de electroni, accelerați printr-o diferență de potențial variabilă și măsurabilă. Se rupe astfel legătura cea mai slabă din moleculă, obținându-se un radical liber și un ion pozitiv gazos:

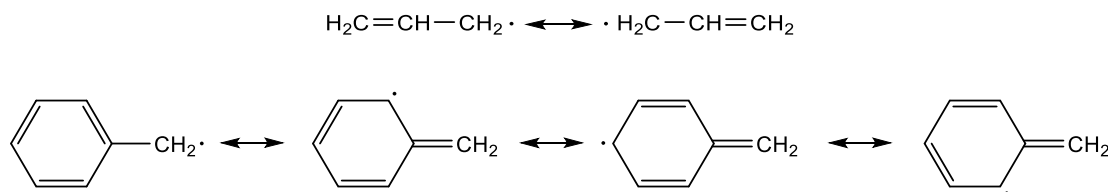


Se notează potențialul cel mai scăzut la care apar, în curentul de gaz, ioni proveniți din ruperea moleculelor. Ionii formați se identifică cu un spectrometru de masă sau cu un contor înregistrator.

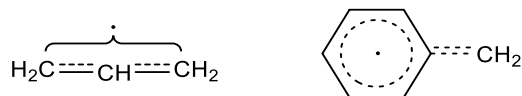
În tabela 17 sunt redată energiile de disociere ale câtorva legături caracteristice. Cifrele din tabelă reprezintă, în kcal/mol, energiile ce se absorb la ruperea legăturii, conform ecuației următoare (sau ce se degajă la recombinarea radicalilor R• și X•):



Faptul că energiile de disociere ale radicalilor alil și benzii sunt mai mici decât ale radicalului metil se datorește unei conjugări ce se produce în radicalii de acest tip, dar nu are loc în moleculele inițiale. Radicalii alil și benzii suferă, în momentul formării, o redistribuire a electronilor, ce poate fi reprezentată prin structuri limită de forma:



sau prin formule ce exprimă aspectul general al orbitalului molecular extins, rezultat din contopirea orbitalului *p* al electronului impar cu electronii  $\pi$  ai dublei legături:



Prin aceste redistribuiri electronice, radicalii se stabilizează. Energia de conjugare contribuie la ruperea legături R-X, a cărei energie de disociere este astfel aparent micșorată, în comparație, de ex., cu legătura CH<sub>3</sub>-X.

Reactivitatea mărită a pozițiilor alilice și benzilice, în numeroși compuși, se explică prin valoarea mică a energiei de disociere.

Nu numai radicalii alil și benzil, ci și radicalii alifatici, *terț*-butil, izopropil și chiar etil, au energii de disociere mai mici decât metilul. Stabilizarea acestor radicali este atribuită unor efecte de hiperconjugare (p. 80).

Tabela 17

Energii de disociere ale legăturilor R-X (în kcal/mol)

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{R} \end{array} \diagdown \text{X}$	H	Br	I	OH
CH <sub>3</sub> –	102	67	54	86,5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> –	98	65	52	87
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> –	95		50	86
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH–	89		47	84,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C–	85	61	45	85
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> –	77	48	36	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> –	77,5	50	39	
CH <sub>2</sub> =CH–	185		55	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –	104	71	57	
<i>Legături C-C</i>				
H <sub>3</sub> C–CH <sub>3</sub>	83,3	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub>		63,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> –CH <sub>3</sub>	82	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub>		63
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> –C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		47
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH–CH <sub>3</sub>	74	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –CH <sub>3</sub>		91
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C–C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	60	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		103

## 7. DENSITATE. VOLUM MOLECULAR. PARACHOR

1. *Densitatea*,  $d$ , a unei substanțe se definește ca raportul dintre masă și volum:  $d = m/v$ . Densitatea este deci masa unității de volum sau *masa specifică* a substanței. Densitatea substanțelor variază cu presiunea și temperatura. Influența presiunii asupra volumului substanțelor lichide și solide este însă mică (coeficientul de compresibilitate fiind mic) și, de aceea, de obicei se neglijează. Temperatura trebuie indicată în toate cazurile.

Densitatea servește pentru caracterizarea substanțelor organice, în special a celor lichide (v. și p. 5). Densitatea variază cu structura moleculelor; dintre două substanțe izomere sau cu structură asemănătoare, substanța cu catena ramificată sau ciclică are densitatea mai mare decât aceea cu catenă liniară. De asemenea dubla și tripla legătură determină o creștere considerabilă a densității.

2. Volumul unității de masă, *volumul specific*, se definește  $v = 1/d$ , iar volumul unui mol, *volumul molecular*,  $V = M/d$ , în care  $M$  este greutatea moleculară a substanței. În cazul gazelor ideale, volumul molecular este constant (22,4 litri, la 0° și 760 mm col. Hg); densitatea gazelor ideale este deci proporțională cu greutatea moleculară. Proprietatea aceasta servește, după cum se știe, pentru determinarea greutății moleculare. În cazul lichidelor (și solidelor) proporționalitatea aceasta firește nu mai există.

Volumul molecular al substanțelor organice *lichide* este, în primă aproximație, o proprietate aditivă a atomilor ce compun molecula. Volumul molecular este astfel prima proprietate fizică la care s-a constatat o relație cu structura moleculelor și care a putut fi descompusă într-o componentă aditivă și o componentă constitutivă (Kopp, 1855). Substanțele izomere au volume moleculare (măsurate în centimetri cubi) aproximativ egale. Volumele moleculare variază între doi termeni consecutivi, ai unei serii omoloage, cu 22,2 cm<sup>3</sup>, o mărime care reprezintă deci volumul molecular al grupeii CH<sub>2</sub>. Se pot determina constante atomice și incremente, printr-un procedeu similar cu cel folosit în cazul refracției moleculare (p. 117).

Volumul molecular firește nu reprezintă volumul real al moleculelor. Acesta depinde (în afară de temperatură) de forțele de atracție și de respingere dintre molecule. O măsură aproximativă a acestor forțe este, după cum se știe, presiunea interioară a lichidului, definită prin ecuația de stare a lui van der Waals. Forțele intermoleculare sunt de natură și intensitate mult diferite în clase de substanțe diferite. Apoi, ele variază în mod diferit cu temperatura, după cum reiese din faptul că substanțele au coeficienți de dilatație termică diferiți. De aceea, chiar dacă densitățile a două substanțe din clase diferite se determină la aceeași temperatură, volumele moleculare calculate din aceste densități nu sunt direct comparabile între ele, fiindcă ele nu se referă la temperaturi *corespondente* ale substanțelor respective. Strict corespondente sunt numai temperaturile critice, fiindcă aici presiunea internă a lichidului devine egală cu zero, forțele intermoleculare se anulează. Măsurarea densității la temperatura critică este însă legată de greutăți experimentale. Kopp a măsurat sau a calculat, cu ajutorul coeficienților de dilatație, densitățile substanțelor la punctul de fierbere. Aceasta elimină în parte numita sursă de erori, fiindcă, după o regulă (care însă nu este generală), punctul de fierbere este egal cu 2/3 din temperatura critică (în temperaturi absolute). Totuși, metoda nu a ajuns să aibă importanță practică.

Pentru eliminarea erorilor care provin din forțele intermoleculare, s-a introdus noțiunea de “volum molecular la zero absolut”, temperatură la care abaterile datorite neuniformității coeficienților de dilatație se anulează. La această funcție moleculară se ajunge prin extrapolarea curbilor de densitate-temperatură, trasate la temperaturi mai ridicate. Din valorile aflate se calculează apoi constante atomice și incremente, în modul obișnuit.

Cea mai reușită metodă pentru a elimina cauzele de erori inerente determinării volumului molecular este însă aceea a parachorului.

3. Forțele intermoleculare, care formează principala cauză a impreciziei legată de determinarea volumului molecular și care nu se pot evalua direct, sunt proporționale cu *tensiunea superficială*, ușor de măsurat. *Parachorul* este o funcție moleculară empirică, derivată din volumul molecular prin introducerea tensiunii superficiale,  $\gamma$  (măsurată în dyn/cm):

$$P = \frac{\gamma^{1/4} M}{d}$$

Cum  $\gamma^{1/4}$  variază cu temperatura cam în același mod cu  $d$ , parachorul este aproximativ independent de temperatură.

Parachorul este o proprietate aditivă a substanțelor, arătând și influențe constitutive. S-au determinat constante atomice și incremente, respectiv constante de legătură, întocmai ca în cazul refracției moleculare (p. 117); cu ajutorul acestora se pot obține valori calculate aditiv ale parachorului unei substanțe. Acestea se pot compara cu valorile experimentale la fel ca în cazul refracției moleculare.

S-a crezut, în trecut, că parachorul constituie o metodă deosebit de sensibilă pentru identificarea anumitor tipuri de legături, de ex. a legăturii semi-ionice. Măsurători exacte, făcute ulterior, au arătat însă că parachorul nu prezintă avantaje apreciable față de alte funcții moleculare aditive, în special față de refracția moleculară.

## 8. PUNCT DE FIERBERE. PUNCT DE TOPIRE. SOLUBILITATE

Temperaturile de fierbere, temperaturile de topire și solubilitățile substanțelor sunt determinate în prima instanță de structura moleculelor, dar aceste proprietăți sunt influențate, într-o măsură mult mai mare decât proprietățile descrise până acum, de forțele intermoleculare (forțe van der Waals, forțe dipol) și de alte acțiuni ce se stabilesc între molecule, la distanțele mici la care acestea se află în starea lichidă și solidă. Cum aceste influențe reciproce nu sunt decât imperfect cunoscute, nu se pot formula relații generale între structura unei substanțe și temperaturile ei de topire sau de fierbere. Față de marea importanță practică a acestor proprietăți fizice ale substanțelor (v. și p. 3), sunt însă interesante chiar și numai unele generalizări empirice.

1. **Punctul de fierbere** al unui lichid este acea temperatură la care presiunea sa de vapori este egală cu presiunea ambiantă. O cunoaștere completă a fenomenului implică deci cunoașterea curbei presiunilor de vapori ale substanței pe intervalul de temperatură considerat. Pentru multe substanțe organice pure presiunile de vapori au fost determinate exact; pentru un număr mult mai mare nu se cunosc însă decât punctele de fierbere la una sau două presiuni.

După cum se știe, la fierberea unei substanțe sub presiune constantă, se absoarbe căldură fără ca temperatura să varieze. Această *căldură latentă de vaporizare*,  $l$  (măsurată în calorii/gram de substanță vaporizată), reprezintă diferența dintre energia cinetică a moleculelor în stare lichidă și în stare gazoasă; ea reprezintă energia ce se consumă pentru învingerea forțelor de atracție intermoleculare ale lichidului, la trecerea dintr-o fază în alta. Apa are, dintre toate substanțele cunoscute, cea mai mare căldură de vaporizare, 539 cal/g. Substanțele organice au călduri de vaporizare mai mici, de ex: etanolul 202; eterul etilic 90; benzenul 94,5; cloroformul 80 cal/g.

Se numește *căldură molară de vaporizare*,  $L$ , produsul dintre căldura latentă de vaporizare și greutatea moleculară,  $L = lM$ . Pentru multe substanțe, raportul dintre căldura molară de

vaporizare și temperatura de fierbere, în grade absolute (entropia de vaporizare) este constant (regula lui Trouton):

$$\frac{L}{T_f} = \frac{LM}{T_f} \approx 21,5$$

Regula aceasta se aplică substanțelor care fierb la temperatură mai înaltă decât 100°K și servește atât pentru calculul aproximativ al căldurii de vaporizare din temperatura de fierbere cât și pentru aflarea greutății moleculare. Regula nu se aplică la apă, la alcooli (unde  $L/T_f = 26-28$ ) și în general la toate substanțele ale căror molecule sunt asociate prin legături de hidrogen. Abaterea de la această regulă este deci un mijloc pentru a recunoaște asociația moleculară într-un lichid.

În cele ce urmează se redau, sub formă de reguli, unele generalizări stabilind relații între punctele de fierbere și structura moleculelor.

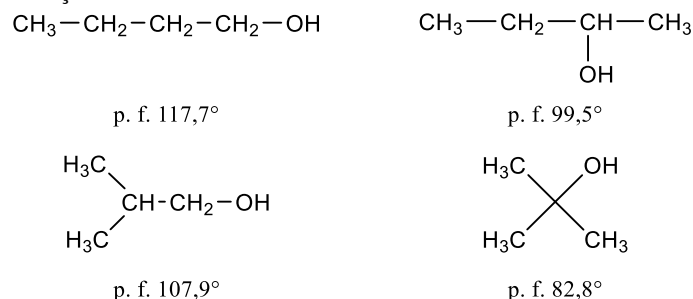
*a. În aceeași serie omoloagă, punctul de fierbere crește progresiv de la un termen la termenul superior următor.* Cu alte cuvinte, punctul de fierbere crește progresiv cu greutatea moleculară. Termenul “serie omoloagă” trebuie înțeles în sensul cel mai restrâns, de ex. seria alcanilor normali, a alcoolilor primari normali etc. și nu include izomerii de catenă sau de poziție (v. regula *b*) (exemple: v. la alcani, alchene, alcooli, acizi etc).

Regula se aplică și în cazul substanțelor care nu aparțin aceleiași serii omoloage, dar conțin elemente din aceeași grupă a sistemului periodic; de exemplu în seria unor compuși halogenați cu radical identic, R, punctele de fierbere cresc în ordinea  $RF < RCl < RBr < RI$ .

*b. Printre izomerii de catenă (p. 13), are punctul de fierbere cel mai înalt izomerul cu catena normală și punctul de fierbere cel mai scăzut, izomerul cu catena cea mai ramificată (v. exemple la “Alcani”).*

Ciclizarea produce însă, de multe ori, o urcare considerabilă a punctului de fierbere. Cicloalcanii fierb la temperatură mai înaltă nu numai decât alchenele izomere cu ei, dar și decât alcanii normali cu același număr de atomi de carbon (compară tabelele proprietăților fizice de la cap. “Alcani”, “Cicloalcani”, “Alchene”).

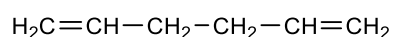
*c. La izomerii de poziție (p. 14), din clasa compușilor halogenați, a alcoolilor, a nitro-derivaților, a acizilor etc., punctul de fierbere scade în ordinea: izomerul primar > izomerul secundar > izomerul terțiar:*



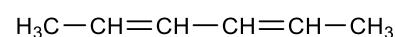
*d. Izomerii cis au de multe ori puncte de fierbere mai înalte decât izomerii trans.* Se recunoaște o corelație între momentul electric al moleculei și punctul de fierbere, știut fiind că izomerii *cis*

au, în general, momente electrice mai mari decât izomerii *trans*. Din același motiv compușii *orto*-disubstituiți ai benzenului au puncte de fierbere mai înalte decât izomerii lor *meta*- și *para*-disubstituiți (v. p. 248). Regula se aplică numai în măsura în care moleculele substanței sunt neasociate.

*e. Dintre izomerii cu mai multe duble legături în moleculă, acela cu duble legături conjugate are punctul de fierbere mai înalt.*



p. f. 59,5°



p. f. 80°

*f. Compușii cu molecule asociate au puncte de fierbere anormal de înalte.* Printre compușii din această categorie fac parte: alcoolii, fenolii, acizii, amidele și oximele. Asociația moleculară, în toate aceste clase, se datorește legăturilor de hidrogen (v. “Alcoolii”). Astfel metanolul,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , fierbe la 65°, iar acidul formic,  $\text{HCOOH}$ , la 100°, deși ambele aceste substanțe au greutatea moleculară mai mici decât de ex. clormetanul,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (p.f. -24°). În cazul lichidelor asociate se consumă o energie considerabilă pentru învingerea forțelor de atracție intermoleculare, la trecerea moleculelor din faza lichida în faza gazoasă.

*g. Compușii cu molecule puternic polare au de asemenea puncte de fierbere anormal de înalte,* deși în cazul acesta nu sunt semne de asociație moleculară. Ca exemple, fie menționați nitro-derivații ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , p.f. 101°), cetonele ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , p.f. 56° contrastând cu  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ , p.f. 36,5°) și nitrilii ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , p.f. 82° față de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ , p.f. 19°).

**2. Punctul de topire** al unui cristal este acea temperatură la care energia cinetică a moleculelor (sau ionilor) ce îl compun egalează energia potențială a rețelei, care tinde să mențină moleculele (sau ionii) în pozițiile fixe din rețea. *Căldura latentă de topire* este deci egală cu travaliul absorbit pentru distrugerea rețelei cristaline.

Rețeaua cristalină își datorește stabilitatea acelorași forțe de atracție intermoleculare care se manifestă și în lichide (forțe van der Waals, atracții între dipoli, legături de hidrogen, eventual atracții electrostatice între ionii de semn contrar). Stabilitatea rețelei este însă mult influențată și de geometria moleculelor, fiindcă moleculele adoptă în rețea pozițiile de echilibru care corespund unei energii minime. Adesea, aceeași substanță poate cristaliza în două sau mai, multe *forme polimorfe*, fiecare dintre ele corespunzând unei alte aranjări a moleculelor în rețea. Pe un anumit interval de temperatură este stabilă o aranjare moleculară corespunzând unui anumit conținut în energie cinetică, iar pe un alt interval, la temperatură mai înaltă, este mai stabilă o aranjare diferită, corespunzând unei energii mai mari. Trecerea de la o formă cristalină polimorfă la alta are loc de obicei la o temperatură fixă, *punctul de transformare polimorfă*, care este o constantă caracteristică a substanței, întocmai ca și punctul de topire. Transformarea de la forma stabilă la



temperatură joasă, la forma stabilă la temperatură înaltă, se face cu absorbția unei cantități constante de energie, *căldura latentă de transformare polimorfă*.

Un anumit tip de transformare polimorfă merită o mențiune specială. În multe cristale, moleculele nu efectuează numai mișcări vibratorii, ci și mișcări rotatorii, în limitele disponibile în cadrul rețelei cristaline. Unele exemple de cristale conținând molecule sau ioni cu mișcări rotatorii sunt cristalele de  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $HCl$ , apoi sărurile conținând ionii  $NH_4^+$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  și cristalele multor hidrocarburi. Moleculele de hidrogen se rotesc probabil chiar la zero absolut; moleculele altor substanțe încep să se rotească la o anumită temperatură fixă, care corespunde cu temperatura unei transformări polimorfe. Trecerea de la o formă cristalină cu molecule staționare, la o formă cu molecule ce se rotesc, se manifestă printr-o discontinuitate marcată în curba căldurii specifice (de ex. la  $CH_4$ ). În cazul acesta, căldura latentă de transformare polimorfă este, într-o mare măsură, consumată în producerea rotației moleculelor. Rotația poate fi liberă, în jurul centrului moleculei (de ex. în  $CH_4$ ) sau numai în jurul unei axe privilegiate a moleculei, cum arată cercetările cu raze X la alcanii normali. Formele polimorfe cu rotație totală sau parțială a moleculelor formează cristale cu simetrie mai înaltă decât formele cu așezare compactă a moleculelor în rețea.

În ceea ce privește relațiile dintre punctul de topire și structura substanțelor, formularea unor reguli cu caracter general este și mai grea decât în cazul punctului de fierbere.

Într-o serie omoloagă, punctele de topire cresc de obicei cu creșterea greutateii moleculare, firește din cauză că forțele de atracție sunt mai puternice între molecule mai mari. Regula aceasta are însă numeroase excepții.

În multe serii omoloage, o asemenea creștere a punctelor de topire se observă numai la termenii superiori, de la aproximativ  $C_3$  sau  $C_5$  în sus; la primii trei până la cinci termeni ai seriei se observă o scădere a punctului de topire. Fenomenul acesta se observă mai ales în serii omoloage conținând grupe polare  $OH$  sau  $COOH$ , care se atrag puternic; introducerea unei grupe  $CH_2$ , în acest caz, slăbește prin diluare efectul grupelor polare. La termenii mai înalți ai seriei, atracțiile se fac mai ales prin grupele  $CH_2$ , mai numeroase, așa că punctele de topire cresc din nou (v. "Acizi monocarboxilici"). În unele serii cu grupe polare puternice, cum este seria acizilor dicarboxilici, descreșterea punctelor de topire cu creșterea greutateii moleculare se menține însă în toată seria.

În unele serii omoloage, creșterea punctului de topire ce însoțește introducerea unei grupe  $CH_2$  în moleculă este *continuuă*, de ex., în seria alcoolilor alifatici normali (de la  $C_3$  în sus), în seria cetonelor și a amidelor acizilor monocarboxilici; în alte serii omoloage, creșterea punctului de topire este *alternantă*; termenii cu număr par de atomi de carbon se topesc mai sus decât termenii imediat următori, cu număr impar. O asemenea alternanță a punctelor de topire se observă în seria acizilor monocarboxilici (v. diagrama, p. 550), a acizilor dicarboxilici (v. p. 559), a amidelor acestor acizi etc.<sup>1</sup>. Cercetări recente cu raze X au arătat că termenii pari, în seria acizilor dicarboxilici, diferă cristalografic mult de termenii impari.

Simetria structurii moleculei determină în mod hotărâtor punctul de topire. Astfel, alcanii normali se topesc mai sus decât cei cu catene ramificate, afară de cazul când ramificarea duce la o moleculă deosebit de simetrică (v. în tabela 18: *n*-octanul și hexametiletanul). Benzenul, simetric, se topește mai sus decât toluenul și alți derivați ai săi monosubstituiți. De asemenea, derivații *para*-disubstituiți ai benzenului au puncte de topire mai înalte decât izomerii lor *orto*- și *meta*-disubstituiți. Câteva exemple se pot vedea în tabela 18, p. 146.

Moleculele simetrice pot forma, pe de o parte, rețele cristaline tnaie compacte, deci mai stabile, decât moleculele izomere nesimetrice; pe de altă parte, ele pot efectua la o temperatură dată

<sup>1</sup> O alternanță similară se observă și la alte proprietăți fizice ale acestor serii, de ex. solubi- litatea și viscozitatea.

mişcări de vibrație și rotație mai ample decât moleculele nesimetrice, fără a ieși din sfera de atracție a moleculelor vecine, deci fără să se distrugă rețeaua.

Tabela 18

Molecule simetrice	p. t.	Molecule nesimetrice	p. t.
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub> ( <i>n</i> -Octan)	-56,8°	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-111,3°
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Hexametiletan)	+104°	<div style="text-align: center;"> </div> CH <sub>3</sub> (2-Metilheptan)	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	+5,5°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	-95,2°
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	-30,6°
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	+ 13°	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-25°
		<i>m</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-48°
<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	+88°	<i>o</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	+1,8°
		<i>m</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	-6,9°

3. **Solubilitatea** este o proprietate a substanțelor, de o importanță practică imensă. Solubilitatea depinde atât de forțele de atracție dintre moleculele dizolvantului între ele cât și de forțele ce se stabilesc în soluție între moleculele dizolvatului și ale dizolvantului (forțele de solvatare). Cu cât primele sunt mai slabe și cele din urmă mai puternice, solubilitatea este mai mare. Tăria și natura forțelor de solvatare depind atât de natura (adică de structura) moleculelor dizolvatului, cât și de a moleculelor dizolvantului. Complexitatea fenomenului nu permite stabilirea de relații cantitative simple.

Substanțele cu molecule polare (și mai mult încă cele ionizate) sunt solubile în *dizolvanți polari* (apă, alcooli, acetonă, acid formic, acid acetic etc.). Substanțele nepolare, cum sunt hidrocarburile, se dizolvă în *dizolvanți nepolari* sau slab polari (hidrocarburi, compuși halogenați etc.). Este evident că în aceste două tipuri de soluții extreme (și nu prea exact definite), natura și tăria forțelor de solvatare sunt diferite.

Se știe că la dizolvarea substanțelor polare, în special a sărurilor, se degajă sau se absoarbe energie (de obicei în cantități mici), așa-numita *căldură de dizolvare*. Această energie (măsurabilă sub formă de căldură sensibilă) este *diferența* între două efecte energetice opuse și mari. Pe de o parte se consumă energie pentru a detașa ionii din rețeaua cristalină a sării și pentru a le transmite energie cinetică de translație în soluție; pe de altă parte se degajă energie prin

solvatarea ionilor, adică prin atragerea în jurul fiecărui ion a unui strat de molecule de dizolvant. Aceste molecule sunt legate de ioni prin forțe ioni-dipoli (p. 114). După cum predomină unul sau celălalt dintre aceste efecte, dizolvarea se manifestă ca un proces (de obicei slab) exoterm sau endoterm. (În multe cazuri, sărurile anhidre se dizolvă cu degajare, iar hidratații lor cu absorbție de căldură.) Energiile de rețea și energiile de solvatare au, în cazul compușilor ionici, de obicei valori foarte mari. Astfel, dizolvarea clorurii de sodiu este un proces aproape termoneutru (+1,2 kcal/mol). Energia de rețea a clorurii de sodiu este însă 183 kcal/mol; energia de solvatare a ionilor  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ , care compensează aproape toată această energie, este deci de ordinul 180 kcal/mol. Energia aceasta de solvatare joacă un rol foarte important în reacțiile în care apar intermediari ionici.

La fel, în principiu, se prezintă fenomenul dizolvării în cazul substanțelor organice nepolare formând rețele de molecule, dar forțele în joc sunt mai mici. De multe ori, substanțele de acest tip dau naștere unor soluții ideale, adică unor soluții ale căror proprietăți sunt suma exactă a proprietăților componentelor. În cazul acesta, căldura de solvatare este zero. Astfel, la dizolvarea unui alcan solid în heptan căldura de dizolvare este egală cu căldura de topire a alcanului; dacă alcanul este topit în prealabil, căldura de amestec este zero. Aceasta nu înseamnă că dizolvarea se face fără solvatare, ci numai că forțele care unesc moleculele alcanului superior între ele sunt de aceeași mărime cu forțele care se stabilesc în soluție, între moleculele alcanului și moleculele heptanului.

De altfel, de multe ori, substanțele nepolare formează chiar cu dizolvanții nepolari soluții neideale. Aceasta se constată din mici variații de volum la dizolvare și din existența unui număr atât de mare de amestecuri azeotropice (de ex. benzenul cu hexanul, cu ciclohexanul și cu alte hidrocarburi saturate din benzine). Căldura de dizolvare nu este deci un criteriu imediat pentru aprecierea solvării moleculelor în soluție.

O veche regulă empirică, adesea verificată, statuează că *substanțele sunt solubile în dizolvanți asemănători lor*. Dacă se admite, potrivit celor sugerate mai sus, că solubilitatea este determinată (în primă instanță) de existența unor forțe de solvatare între anumite grupe ale moleculelor dizolvatului și ale dizolvanțului, atunci regula aceasta se poate traduce: forțele de solvatare, determinante pentru solubilitate, se stabilesc preferențial între grupe de atomi *cu structură asemănătoare*, din moleculele dizolvatului și ale dizolvanțului. Vom examina câteva cazuri.

Alcanii lichizi, cum sunt pentanul, hexanul și heptanul, sunt foarte solubili (miscibili) unii în alții; la fel și alcoolii inferiori. Hexanul nu se amestecă însă (decât parțial) cu metanolul, cele două lichide formând straturi separate printr-o suprafață. Între moleculele hexanului există numai forțe van der Waals slabe (p.f. scăzut față de mărimea moleculei). Între moleculele  $\text{CH}_3\text{OH}$  există două feluri de forțe de atracție: forțe van der Waals, între grupele  $\text{CH}_3$ , și legături de hidrogen, mult mai puternice, între grupele OH. La dizolvarea metanolului în hexan nu pot intra în joc decât forțe van der Waals. Acestea sunt prea slabe pentru a separa moleculele  $\text{CH}_3\text{OH}$ , asociate prin grupele OH; hexanul nu se amestecă cu metanolul. Hexanul se amestecă însă în orice proporție cu etanolul și cu alcoolii superiori. În cazul acesta radicalii hidrocarbonați, mai mari, ai alcoolilor dezvoltă forțe van der Waals destul de puternice pentru a solvata hidrocarbura.

Alcoolii inferiori,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , sunt miscibili cu apa în orice proporție. Solubilitatea se datorește, în acest caz, formării de legături de hidrogen între grupele OH ale alcoolilor și moleculele  $\text{H}_2\text{O}$ . Din aceeași cauză sunt solubile în apă aminerile, acizii carboxilici și acizii sulfonici, iar alcoolii polihidroxilici (dioli, poliolii) sunt extrem de solubili și unii chiar miscibili cu apa (în timp ce diolii și poliolii sunt insolubili în hidrocarburi sau în eter, care nu reușesc să dezasocieze

moleculele lor unite prin legături de hidrogen).

Eterul etilic se dizolvă în apă cam tot atât de mult (7,5% la 20°) ca un alcool cu același număr de atomi în moleculă, oxigenul său funcționează ca acceptor de hidrogen. Un alt eter, dioxanul, se amestecă însă în orice proporție cu apa, fiindcă are doi atomi de oxigen într-o moleculă aproximativ egală cu a eterului etilic. Mercaptanii și tioeterii sunt greu solubili, respectiv insolubili în apă, fiindcă nu formează legături de hidrogen. Solubilitatea mare, în apă, a aldehydelor, cetonelor, nitro-derivaților și nitrililor inferiori se datorește, fără îndoială, formării de legături de hidrogen între moleculele apei și grupele funcționale caracteristice ale acestor compuși, funcționând ca acceptoare de hidrogen. Cum aceste substanțe sunt lichide “normale”, neasociate, dizolvarea lor nu necesită dezasociere (ca la alcooli) și, de aceea, ele se dizolvă ușor și în dizolvanții nepolari, de ex. în hidrocarburi.

În toate aceste clase de substanțe, solubilitatea în apă scade, pe măsură ce radicalul hidrocarbonat crește. Astfel, un alcool superior, hexadecanolul (alcoolul cetilic,  $C_{16}H_{33}OH$ ) este practic insolubil în apă. Aici nu este vorba de un simplu efect al descreșterii solubilității cu creșterea greutatei moleculare (efect care se observă în toate seriile omoloage, față de un dizolvent dat), căci hexadecanolul se dizolvă ușor în hidrocarburi. În hidrocarburi, solubilitatea hexadecanolului este determinată aproape exclusiv de radicalul hidrocarbonat. Solvatarea grupei OH din hexadecanol, prin moleculele de apă, este prea slabă pentru a aduce în soluție molecula mare a acestui alcool.

Substanțele care conțin grupe cu sarcini electrice ( $RCOO^-$ ,  $RSO_3^-$ ,  $RNH_3^+$ ) se dizolvă ușor în apă, datorită solvătărilor acestor grupe prin forțe ioni-dipoli (p. 81). Efectul acesta este mult mai puternic decât cel produs de legătura de hidrogen (de ex. palmitatul de sodiu,  $C_{15}H_{31}COONa$ , este solubil în apă; acidul palmitic, întocmai ca și hexadecanolul, este insolubil). Solubilitatea în apă a proteinelor, cu toată greutatea lor moleculară enormă, se datorește prezenței unui număr mare de asemenea grupe ionizate în moleculă.

### III. REACȚIILE COMPUȘILOR ORGANICI

Cercetarea chimică propriu-zisă, folosind metode preparative și analitice, se limitează la cunoașterea stoechiometriei reacției, adică la stabilirea naturii și proporției substanțelor inițiale și finale ce iau parte la o reacție chimică. Mersul reacțiilor nu poate fi cercetat însă decât prin metode fizice și chimice combinate. Problema are două aspecte unul *termodinamic*, altul *cinetic*.

Termodinamica chimică se ocupă cu variația energiei sistemului chimic, în transformarea sa din starea inițială în cea finală. Ea prevede sensul în care decurge reacția și punctul la care este atins *echilibrul chimic*. Dacă o reacție stoechiometric posibilă nu are loc în realitate, aceasta se poate datora fie faptului că echilibrul este mult deplasat în favoarea reactanților inițiali, fie

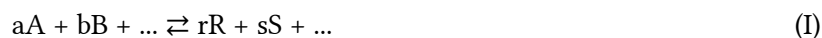
faptului că viteza de reacție este prea mică spre a fi măsurată. Termodinamica ne lămurește numai în ceea ce privește primul punct. Ea ne arată numai dacă o reacție este posibilă, nu și dacă ea va avea loc în realitate. Producerea efectivă a unei reacții depinde de *viteza de reacție*. Aceasta este determinată de modul cum se desfac legăturile în moleculele inițiale și cum se formează noile legături în moleculele produsului de reacție, de energia minimă necesară pentru a aduce moleculele în starea de a suferi asemenea transformări, de stadiile intermediare prin care trece sistemul chimic în transformarea sa și de influența mediului de reacție (dizolvant, catalizatori), adică de ceea ce se numește *mecanismul de reacție*. Aceste probleme formează obiectul cineticii chimice (în sensul larg al acestui cuvânt).

Unul din țelurile cercetării mecanismelor de reacție este stabilirea de relații între structura și reactivitatea moleculelor. Metodele de cercetare, în acest domeniu, sunt diferite de cele folosite la determinarea structurii moleculelor. Ele au condus la o teorie calitativă unitară a mecanismelor de reacție, bazată pe teoria electronică.

## 1. TERMODINAMICA REACȚIILOR ORGANICE

În cele ce urmează se amintesc câteva ecuații termodinamice, cu aplicații la reacțiile organice.

**Izoterma de reacție. Legea maselor.** Pentru o reacție chimică:



decurgând izoterm (adică astfel încât substanțele inițiale și finale sunt la aceeași temperatură, indiferent de temperatura atinsă în cursul reacției) este valabilă următoarea expresie:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (1)$$

în care  $a_A, a_B, \dots$  sunt activitățile substanțelor A, B, ... (exponenții fiind egali cu numărul de moli din fiecare substanță),  $R$  este constanta gazelor,  $T$  este temperatura absolută, iar  $\Delta G$  este *variația entalpiei libere în reacție*, la presiune constantă.

Sistemul este în echilibru când  $\Delta G = 0$ . Deci, la echilibru:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (2)$$

În această ecuație, mărimile  $a_R, a_S, \dots$  sunt activitățile substanțelor *la echilibru*, în timp ce

simbolurile similare din ecuația 1 reprezintă activitățile într-un moment oarecare în timpul desfășurării reacției, de ex. în starea inițială.  $\Delta G^0$  reprezintă variația entalpiei libere *standard* a reacției.

Mărimea  $\Delta G^0$  fiind o constantă (iar  $R$  și  $T$  fiind de asemenea constante) urmează că raportul dintre produsul activităților substanțelor finale și al activităților substanțelor inițiale este constant:

$$K_a = \frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (3)$$

Mărimea  $K_a$  este *constantă de echilibru termodinamică* a reacției I. Valoarea ei numerică depinde firește de starea standard aleasă și de temperatură. Ecuația 3 este expresia exactă a legii maselor, dedusă termodinamic (despre deducerea cinetică a acestei legi, v. p. 163).

În practică se recurge adesea la unele simplificări fundate mai puțin riguros și deci ducând la expresii mai puțin exacte. Astfel, este mult utilizată o *constantă de echilibru în funcție de presiuni parțiale*,  $p$ , ale reactanților:

$$\frac{p_R^r p_S^s \dots}{p_A^a p_B^b \dots} = K_p \quad (4)$$

Pentru o *soluție ideală* (adică o soluție pentru care orice proprietate extensivă<sup>1</sup> este egală cu suma proprietăților parțiale ale componentelor), activitatea,  $a_i$ , a unei componente este proporțională cu fracția ei molară,  $x_i$ .

Pentru un echilibru în soluție lichidă ideală este deci valabilă expresia:

$$\frac{x_R^r x_S^s \dots}{x_A^a x_B^b \dots} = K_x \quad (5)$$

În reacțiile din soluții se utilizează o *constantă de echilibru în funcție de concentrații*:

$$\frac{C_R^r C_S^s \dots}{C_A^a C_B^b \dots} = K_C \quad (6)$$

Definiția concentrației unei componente  $i$  a soluției fiind  $C_i = n_i/v$ , în care  $n_i$  este numărul de moli ai componentei considerate, iar  $v$  volumul total al soluției, “constantă” de echilibru,  $K_C$ , va fi și funcție de volum (și nu numai de temperatură). Relația între constantele de echilibru  $K_C$  și  $K_x$  este:

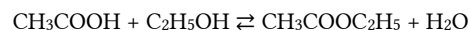
$$\frac{C_R^r C_S^s \dots}{C_A^a C_B^b \dots} \left(\frac{v}{n}\right)^{\Delta n} = K_x ; \quad K_C \left(\frac{v}{n}\right)^{\Delta n} = K_x \quad (7)$$

în care  $n$  este numărul total de moli, adică suma numerelor de moli,  $n_i$ , ale tuturor componentelor, iar  $\Delta n$  este variația numărului de moli, adică suma numărului de moli de substanțe finale minus suma numărului de moli de substanțe inițiale. În cazul unei soluții (ideale) diluate, între substanțe neionizate, cum sunt cele mai multe substanțe organice, activitatea,  $a$ , a fiecărei componente

<sup>1</sup> Proprietățile extensive sunt proporționale cu cantitatea de substanță; cele intensive independente de cantitate.

poate fi considerată proporțională cu fracția ei molară,  $x$ ; așadar, în aceste condiții,  $K_a = K_x$ . Pe de altă parte, dacă reacția are loc fără variație de număr de moli ( $\Delta n = 0$ ), valorile numerice ale constantei legii maselor în diversele ei forme devin egale:  $K_p = K_e = K_x$ . Așa se explică faptul că legea maselor se aplică neașteptat de exact, în cazul multor sisteme lichide, în care devierile de la starea ideală sunt fără îndoială mari.

*Exemplu numeric.* În reacția dintre acidul acetic și etanol, în care se formează un ester, acetatul de etil, și apă:



se folosesc  $a$  moli de acid,  $b$  moli de alcool și  $r$  moli de apă, volumul soluției fiind  $v$ ; la echilibru se formează  $x$  moli de ester. Concentrațiile molare la echilibru vor fi:

$$C_{ac} = \frac{a-x}{v}; \quad C_{alc} = \frac{b-x}{v}; \quad C_{est} = \frac{x}{v}; \quad C_{H_2O} = \frac{r+x}{v}$$

Cum  $\Delta n = 0$ , ecuația 7 devine:

$$\frac{x(r+x)}{(a-x)(b-x)} = K \quad (8)$$

Dacă se pornește cu 1 mol acid și 1 mol alcool puri (adică:  $a = 1$ ,  $b = 1$ ,  $r = 0$ ) se găsește experimental că  $x = 0,667$ .

Prin urmare:

$$K = \frac{0,667^2}{0,333^2} = 4,0$$

Odată cunoscut  $K$ , se poate calcula randamentul în ester,  $x$ . Astfel, dacă se pornește de la 1 mol de acid și  $b$  moli de alcool ( $r = 0$ ), ecuația 8 devine:

$$\frac{x^2}{(1-x)(b-x)} = 4,0 \quad (9)$$

de unde:

$$x = 2/3(b + 1 \pm \sqrt{b^2 - b + 1}) \quad (10)$$

În următoarea tabelă se arată perfectă concordanță dintre valorile calculate după această ecuație și cele găsite experimental:

Moli de alcool utilizați ( $b$ ):	Moli de ester calculați ( $x$ ):	Moli de ester găsiți experimental:
0,05	0,049	0,05
0,18	0,171	0,171
0,33	0,311	0,293
0,50	0,423	0,414
1,00	0,667	0,667
2,00	0,845	0,858
8,00	0,945	0,966

Din ecuațiile 2 și 3 rezultă:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (11)$$

Pe de altă parte, după cum se știe:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12).$$

în care  $\Delta H$  este căldura de reacție (variația entalpiei de reacție la presiune constantă), iar  $\Delta S$  este variația entropiei în reacția considerată.  $\Delta H$ , pentru condițiile standard ( $\Delta H_{298}^\circ$ ), se determină de obicei pe cale termochimică (p. 131).  $\Delta S$  (și anume  $\Delta S_{298}^\circ$ ) se poate determina foarte exact din date spectroscopice, prin aplicarea metodelor mecanicii statistice. Metoda curentă pentru determinarea entropiei se bazează însă pe determinări de capacități calorice ale reactanților (v. mai departe). Cunoscându-se  $\Delta H$  și  $\Delta S$  se poate deci afla constanta de echilibru  $K$ .

Aici vor fi amintite câteva consecințe importante. Conform principiului II al termodinamicii, în procesele având loc spontan (adică fără aport de lucru exterior în sistem) entalpia liberă a sistemului descrește,  $\Delta G < 0$ . Prin urmare, o reacție nu are loc spontan, decât atunci când suma entalpiilor libere de formare ale substanțelor finale este mai mică decât suma entalpiilor libere ale substanțelor inițiale și deci când  $\Delta G$  este negativ. (Condiția aceasta este valabilă numai pentru entalpia liberă de reacție, nu și pentru entalpia de reacție.) Cunoașterea entalpiei libere de reacție,  $\Delta G$ , este criteriul pentru a prevedea dacă o anumită reacție, în condiții date, este posibilă sau nu.

Este de remarcat că cele de mai sus se referă la entalpia liberă de reacție *totală*,  $\Delta G$ , din ecuația 1 și nu la entalpia liberă *standard*,  $\Delta G^\circ$ . O reacție poate avea loc spontan chiar atunci când  $\Delta G^\circ$  este pozitiv, dacă raportul activităților din ecuația 1 are o valoare subunitară și prin aceasta  $\Delta G$  devine negativ. Aceasta se întâmplă când  $\Delta G^\circ$  are o valoare pozitivă mică, dar concentrațiile substanțelor inițiale (de la numitor) sunt mari față de concentrațiile substanțelor finale. Afară de aceasta, chiar dacă  $\Delta G$  este pozitiv la temperatura standard, el poate deveni negativ la o temperatură mult diferită de aceasta (v. mai departe).

În ceea ce privește relația dintre entalpia liberă și entalpia de reacție, se observă din ecuația 12 că  $\Delta G$  poate fi negativ, chiar dacă  $\Delta H$  este pozitiv (cu alte cuvinte reacțiile endoterme sunt posibile). Necesari pentru aceasta este ca termenul  $T\Delta S$  să aibă o valoare mare. Reacțiile endoterme sunt deci favorizate de temperaturi ridicate ( $T$  mare), de starea gazoasă a reactanților ( $\Delta S$  mare) și de mărirea numărului de moli în reacție (de asemenea  $\Delta S$  mare). Dimpotrivă, în reacții la temperaturi joase, între reactanți solizi sau lichizi și fără variația numărului de moli,  $T$  și  $\Delta S$  au valori mici, așa că termenul  $T\Delta S$  devine neglijabil și deci  $\Delta G \approx \Delta H$ . La temperatură joasă sunt favorizate reacțiile exoterme.

Chiar atunci când condiția  $\Delta G < 0$ , pentru o anumită reacție, este îndeplinită, aceasta nu implică neapărat mersul reacției în sensul transformării substanțelor inițiale în cele finale ale ecuației chimice; se poate afirma cu siguranță numai *imposibilitatea* transformării inverse a substanțelor finale în cele inițiale. Aceleași substanțe inițiale se pot transforma și în *alte* substanțe finale, dacă  $\Delta G$ , pentru această nouă reacție, are o valoare numerică negativă mai mare. Pe de altă parte, substanțele inițiale se pot transforma și în unele substanțe *intermediare*, care la rândul lor pot trece ulterior în substanțele finale, dar cu viteză mult mai mică sau chiar imperceptibilă, simulând astfel un echilibru. Toate aceste cazuri se întâlnesc frecvent în realitate și aceasta îndeamnă la prudență în interpretarea rezultatelor termodinamice.

**Calculul termodinamic al echilibrului.** *Capacitatea calorică molară* la presiune constantă,  $C_p$ , se definește prin variația *entalpiei* molare,  $H$ , pentru o variație infinitezimală a temperaturii:

$$\frac{dH}{dT} = C_p \quad (13)$$



Potrivit celor arătate mai sus, variația entalpiei într-o reacție chimică,  $\Delta H$  (la temperatura  $T$  și presiunea standard), este egală cu sumă entalpiilor substanțelor finale minus suma entalpiilor substanțelor inițiale. Se poate deci scrie:

$$\Delta H = \sum H_{T_{fin}} - \sum H_{T_{init}} = \int_0^T \left( \sum C_{p_{fin}} - \sum C_{p_{init}} \right) dT \quad (14)$$

Capacitățile calorice ale substanțelor gazoase și ale substanțelor lichide și solide, pe intervalul dintre punctele de topire și de fierbere, se pot reprezenta prin ecuații de felul:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (15)$$

În care  $a$ ,  $b$  și  $c$  sunt constante empirice, iar numărul termenilor se poate varia până se atinge precizia dorită.

Introducând ecuația 15 în ecuația 14, se obține, după integrare:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 \quad (16)$$

în care constanta de integrare,  $\Delta H_0$ , reprezintă variația entalpiei de reacție la 0°K (o mărime ce nu se poate determina experimental), iar  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  sunt sumele termenilor  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ai substanțelor finale minus sumele termenilor corespunzători ai substanțelor inițiale.

Entropia unei substanțe se definește, în termeni de capacități calorice, prin:

$$dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT \quad (17)$$

Conform principiului III al termodinamicii, entropia unei substanțe pure, cristalizate, la zero absolut, este zero. Deci, cunoscându-se capacitatea calorică a unei substanțe, de la zero absolut până la temperatura  $T$ , se poate determina (de obicei prin integrare grafică) entropia substanței la temperatura  $T$ . În acest calcul trebuie să se țină seamă de variațiile de entropie ce însoțesc topirea, vaporizarea și transformările polimorfe (v. un exemplu mai departe).

Entropia de reacție standard,  $\Delta S_{298}^\circ$  este egală cu suma entropiilor substanțelor finale minus suma entropiilor substanțelor inițiale ale reacției. Cunoscându-se entropia de reacție standard și căldura de reacție standard,  $\Delta H_{298}^\circ$ , se poate afla entalpia liberă de reacție standard,  $\Delta G_{298}^\circ$ , cu ajutorul ecuației 12.

Variația entalpiei libere de reacție cu temperatura este redată de ecuația (Gibbs-Helmholtz):

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (18)$$

Integrarea acestei ecuații, prin folosirea ecuației 16, duce la următoarea *ecuație generală a entalpiei libere* la temperatura  $T$ :

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{3} \Delta c T^3 + IT \quad (19)$$

în care  $I$  este constanta de integrare.

Pentru a calcula, cu ajutorul acestei ecuații, entalpia liberă de reacție la o temperaturi oarecare,  $T$ , este necesar să se cunoască:

1. Capacitățile calorice ale tuturor substanțelor ce iau parte la reacție, sub forma de ecuații, de tipul 15, valabile pe intervalul de temperatură considerat. Prin însumarea acestor ecuații se calculează variația capacităților calorice,  $\Delta C_p$ , în reacția respectivă, adică suma capacităților calorice ale substanțelor finale minus suma capacităților calorice ale substanțelor inițiale.

2. Căldura de reacție,  $\Delta H^\circ$ , la presiunea standard, la o temperatură oarecare, de ex. la temperatura standard. Introducând această valoare și ecuația variației capacităților calorice în ecuația 16 se află constanta  $\Delta H_0$ .

3. Entalpia liberă de reacție,  $\Delta G^\circ$ , la presiunea standard și la o temperatură oarecare, de ex. la temperatura standard. Valoarea aceasta se determină din entropia și entalpia de reacție, în modul indicat mai sus. Pentru multe substanțe uzuale, în special pentru hidrocarburi, valorile  $\Delta H_{298}^\circ$  și  $\Delta S_{298}^\circ$  se găsesc în tabele. Cu ajutorul lor se calculează  $\Delta G_{298}^\circ$  în modul indicat mai sus. Introducând  $\Delta G_{298}^\circ$  și  $\Delta H^\circ$  în ecuația 19 se află constanta de integrare  $I$ . Se posedă acum toate datele pentru a calcula entalpia liberă de reacție, la presiunea standard și la o temperatură oarecare,  $T$ .

În locul ecuațiilor de tipul 19 se utilizează și ecuații liniare, mai simple, și aproape tot atât de exacte pe intervale restrânse de temperatură:

$$\Delta G_T = A + BT \quad (20)$$

(în care constantele  $A$  și  $B$  nu sunt identice cu  $\Delta H_0$  și  $I$ ).

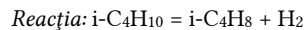
Odată cunoscută entalpia liberă de reacție pentru temperatura  $T$  (și presiunea standard) se poate calcula constanta de echilibru, pentru aceeași temperatură, cu ajutorul ecuației 11. (La presiuni mari este necesar să se facă și corecții pentru abaterile de la starea de gaz ideal.)

Exemple numerice:

1. *Determinarea entropiei standard a izobutanului* (punct de topire 113,74°K; punct de fierbere 261,44°K).

din:		$S_{298}^\circ$
	$C_p$ de la 0-12,53°K, extrapolată	0,257
	$C_p$ cristale, de la 12,53-113,74°	16,115
	căldura latentă de topire, 1085/113,74	9,543
	$C_p$ lichid, de la 113,74-261,44°	22,030
	căldura latentă de vaporizare, 5089/261,44	19,468
	$C_p$ vapori, de la 261,44-298,16°	2,91
	corecție de neidealitate	0,10
	entropia (gaz ideal, la 298,16° și 1 at)	70,42 cal/grd•mol

2. Entalpia liberă a reacției de dehidrogenare a izobutanului la izobutenă.



Căldura de reacție (exper.):  $\Delta H_{298}^\circ = 28\,389 \text{ cal/mol}$  (a)

Entropia standard a substanțelor:

$$S_{298}^\circ (\text{izobutan}) = 70,42 \text{ cal/grd}\cdot\text{mol}$$

$$S_{298}^\circ (\text{izobutenă}) = 70,17 \text{ cal/grd}\cdot\text{mol}$$

$$S_{298}^\circ (\text{hidrogen}) = 31,21 \text{ cal/grd}\cdot\text{mol}$$

Entropia de reacție standard:

$$\Delta S_{298}^\circ = 70,17 + 31,21 - 70,42 = 30,96 \text{ cal/grd}\cdot\text{mol}$$
 (b)

Entalpia liberă de reacție standard (prin aplicarea ecuației 12):

$$\Delta G_{298}^\circ = 28389 - (298 \times 30,96) = 19163 \text{ cal/mol}$$
 (c)

Variația capacităților calorice în reacție (între 0 și 1200°C):

$$\begin{array}{l} (i\text{-butan}): C_p = 2,296 - 0,08241 T + 3,8792 \cdot 10^{-5} T^2 \\ (i\text{-butenă}): C_p = 5,331 + 0,060246 T - 1,814 \cdot 10^{-6} T^2 \\ (\text{H}_2): C_p = 6,88 + 0,000066 T - 2,79 \cdot 10^{-7} T^2 \\ \hline \Delta C_p = 9,915 - 0,0221 T + 209,3 \cdot 10^{-7} T^2 \end{array}$$
 (d)

Variația entalpiei de reacție cu temperatura. Se introduc coeficienții din ecuația d și  $\Delta H_{298}^\circ$  în ecuația 16. Se află constanta de integrare:  $\Delta H_0^\circ = 26\,231 \text{ cal/mol}$ .

Ecuația generală a entalpiei libere. Se introduc coeficienții din ecuația d, împreună cu  $\Delta G_{298}^\circ$  și  $\Delta H_0^\circ$  în ecuația 19 și se află constanta de integrare  $I = 29,79$ . Se ajunge astfel la:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_0^\circ - 9,915 T \ln T + 0,01105 T^2 - 3,488 \cdot 10^{-6} T^3 + IT$$
 (e)

Se poate acum calcula  $\Delta G_T^\circ$  pentru orice valoare  $T$  (între limitele de valabilitate ale ecuațiilor de capacități calorice).

Ecuația simplificată a entalpiei libere. Se pot folosi și ecuații simplificate ale entalpiei libere, de tipul ecuației 20:

$$\Delta G_T^\circ = -29\,864 + 35,2 T$$
 (f)

Echilibrul reacției de dehidrogenare a izobutanului. Se rezolvă, prin aproximații succesive, ecuația e pentru  $\Delta G_T^\circ = 0$ ; se găsește  $T = 865^\circ\text{K} = 592^\circ\text{C}$ . Așadar, conform ecuației 11, la  $T = 865^\circ$ ,  $\log K = 0$ , deci  $K = 1$ . Introducând în ecuația 4, vom avea deci:

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_4\text{H}_8} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_4\text{H}_{10}}} = 1$$

Presiunile parțiale fiind proporționale cu numărul de moli din componenta respectivă, pornind de la 1 mol de izobutan, vom avea la echilibru:  $x$  moli de izobutenă,  $x$  de hidrogen și  $1 - x$  moli de izobutan, iar numărul total de moli va fi  $2x + 1 - x = 1 + x$ .

Fracțiile molare ale componentelor amestecului la echilibru vor fi deci:

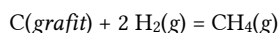
$$i\text{-butan}: \frac{1-x}{1+x}; \quad i\text{-butenă}: \frac{x}{1+x}; \quad \text{hidrogen}: \frac{x}{1+x}$$

În consecință, la 865°K (și la presiunea de 1 at):

$$1 = \frac{\left(\frac{x}{1+x}\right)^2}{\frac{1-x}{1+x}} = \frac{x^2}{1-x^2}, \quad \text{de unde } x = \sqrt{\frac{1}{2}} = 0,71$$

Cu alte cuvinte, la această temperatură, conversia izobutanului în izobutenă este de 71%. Valoarea găsită experimental este 63%, la 600°C. Scăderea presiunii deplasează echilibrul reacției de dehidrogenare spre formarea de alchenă, această reacție decurgând cu mărire de volum.

**Stabilitatea termodinamică a compuşilor organici.** 1. În tabela 19 sunt redată ecuații simplificate de entalpii libere de formare ale câtorva hidrocarburi în fază gazoasă (de tipul ecuației 20, p. 154). Acestea reprezintă, de ex. pentru cazul metanului, entalpia liberă a reacției:



Ecuațiile sunt valabile pe intervalul 700 - 1000°K și, mai puțin exact, în afara acestor limite.

Tabela 19

*Entalpii libere de formare din elemente în stare standard*

Hidrocarbură	$\Delta G^\circ$ (cal /mol)	Hidrocarbură	$\Delta G^\circ$ (cal /mol)
Metan	$-21\,470 + 26,0\,T$	Butadienă	$22\,250 + 42,6\,T$
Etan	$-24\,900 + 51,0\,T$	Ciclohexan	$-36\,500 + 139,6\,T$
Etenă	$9\,100 + 19,0\,T$	Benzen	$17\,200 + 43,0\,T$
Acetilenă	$53\,350 - 12,7\,T$	Naftalină	$28\,600 + 66,0\,T$
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} (n\text{-alcani}): -11\,260 - 6\,440n + 25,6\,nT$ $\text{C}_n\text{H}_{2n} (n\text{-alchene}): 18\,940 - 6\,440n - 33,8T + 25,6\,nT$ $n = \text{numărul de atomi de carbon din moleculă } (n > 3)$			

Aceste ecuații servesc pentru a calcula entalpia liberă a reacțiilor hidrocarburilor (v. “Descompunerea termică a hidrocarburilor”, p. 293). Aici ne mărginim la câteva observații generale.

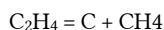
După cum se vede, metanul are, la temperatură joasă, o entalpie liberă de formare negativă. La temperatură joasă metanul este deci termodinamic stabil față de elementele componente; acestea au tendința de a se transforma în metan. Entalpia liberă de formare a metanului devine egală cu zero la  $T = 825^\circ\text{K}$  ( $= 552^\circ\text{C}$ ). Metanul devine deci nestabil față de elementele componente peste această temperatură (v. condițiile echilibrului, p. 106). Aceeași situație se întâlnește la ceilalți alcani, dar aici  $\Delta G^\circ = 0$  la o temperatură cu atât mai joasă cu cât numărul de atomi de carbon,  $n$ , din moleculă este mai mare.

2. *Compuși termodinamic nestabili.* Acetilenă are o entalpie liberă de formare pozitivă și este deci nestabilă față de elementele componente până la temperaturi foarte înalte ( $\Delta G^\circ = 0$ , la

4200°K). La temperatură joasă acetilena există numai datorită inerției legăturilor din molecula sa. Prin inițiere, acetilena explodează descompunându-se în carbon și hidrogen (v. p. 286). Acetilena se poate forma din elemente numai la temperaturi foarte înalte (peste 3000°).

De asemenea, sunt termodinamic nestabile față de elementele componente alchenele și benzenul. Spre deosebire de acetilenă, stabilitatea acestor hidrocarburi față de elemente nu crește, ci scade când se ridică temperatura. De aceea, alchenele și hidrocarburile aromatice nu se pot forma prin sinteză directă din elemente (dar formarea lor din alcani este termodinamic posibilă la temperatură mai înaltă). Alchenele și hidrocarburile aromatice nu se descompun exploziv în elemente, ca acetilena; entalpia liberă a acestor descompuneri este în general prea mică pentru a învinge inerția legăturilor din molecule.

Se poate însă realiza o descompunere explozivă, spontană a etenei, prin preîncălzire sub presiune, însă această reacție nu duce la elemente, ci are loc conform ecuației:



Entalpia liberă a acestei reacții este negativă și mare, după cum se poate vedea scăzând ecuația de entalpie liberă a etenei din ecuația respectivă a metanului (entalpia liberă a carbonului, în stare standard, fiind zero):

$$\Delta G^\circ = (-21\,470 + 26,0\,T) - (9\,100 + 19,0\,T) = -30\,570 + 7\,T$$

3. *Stabilitatea izomerilor cis-trans.* O substanță este *stabilă termodinamic* față de elementele componente (sau față de alte substanțe) atunci când entalpia ei liberă de formare din elemente (sau din acele substanțe) este negativă. Când lipsesc datele necesare pentru a se calcula entalpiile libere, se obține o informație, desigur imperfectă, despre stabilitatea substanțelor comparând entalpiile de formare. Se vorbește în acest caz de *stabilitatea termochimică* a substanței (v. exem-ple la pentanii și la butanolii izomeri, p. 135). De multe ori, compușii cu entalpie (căldură) de formare negativă au și entalpie liberă de formare negativă, dar regula aceasta nu este nicidecum generală. Firește adevăratul criteriu de stabilitate este entalpia liberă.

Căldurile de formare ale *cis*-2-butenei și *trans*-2-butenei în stare gazoasă la 298°K și 1 at sunt conform tabelelor -1,36, respectiv -2,40 kcal/mol, deci căldura de reacție la izomerizarea *cis-trans* este  $\Delta H = -1,04$  kcal/mol. Entropiile acestor substanțe, în aceleași condiții, sunt 71,90 și 70,86, așa că  $\Delta S$  este 1,04 cal/mol·grad. Considerând că la 390°C = 663°K,  $\Delta H$  rămâne neschimbat și aplicând ecuația 12 se găsește  $\Delta G = -1,04 + (663 \times 0,00104) = -0,35$  kcal/mol. Introducând această valoare în ec. 11 se găsește  $K = 1,14$ , de unde rezultă că amestecul de echilibru trebuie să conțină 46,4% izomer *cis* și 53,6% izomer *trans*. Valorile găsite experimental, la 390°C, sunt 47,2 și 52,8%.

În câteva cazuri mai rare, izomerul *cis* este mai stabil decât *trans*. Astfel, amestecul în echilibru al celor două 1,2-dicloretene (v. p. 43), la 185°C, conține 63,5% izomer *cis* (D. P. Stevenson, 1941). La fel este mai stabil izomerul *cis* decât *trans* la dibrometene, nu însă la diiodetene (H. G. Viehe, 1960).

## 2. CINETICĂ CHIMICA. VITEZĂ DE REACȚIE

Printre metodele fizico-chimice folosite în scopul cunoașterii mecanismelor de reacție, măsurarea *vitezei de reacție* are cele mai largi aplicații.

**Viteză de reacție.** Principiul fundamental al cineticii chimice poate fi formulat astfel: viteza de reacție (numărul de moli ce reacționează în unitatea de timp) este proporțională cu produsul

concentrațiilor substanțelor ce reacționează și este independentă de concentrațiile substanțelor prezente ce nu iau parte la reacție, cum sunt produșii reacției și dizolvantul. La bază stă ipoteza, extrem de probabilă, că viteza unei reacții este proporțională cu frecvența ciocnirilor (cu numărul ciocnirilor, în unitatea de timp) între moleculele ce reacționează; frecvența ciocnirilor este, la rândul ei, proporțională cu produsul concentrațiilor. Ecuațiile ce exprimă cantitativ aceste statuări se verifică experimental într-un număr foarte mare de reacții. Atunci când ele nu se verifică, se poate admite cu certitudine că mersul real al reacției nu este cel reprezentat prin ecuația chimică stoechiometrică.

Concentrațiile reactanților descresc neconținut în timpul reacției. De aceea, viteza de reacție nu poate fi exprimată prin simplul raport dintre descreșterea concentrației reactanților într-un anumit timp și acest timp, ci trebuie să se recurgă la valoarea limită a acestui raport, derivată  $-dc/dt$ . Prin  $c$  se notează concentrația (de ex. moli/l) a unui reactant la timpul  $t$  (secunde, minute sau ore) măsurat de la începutul reacției (semnul minus, indică descreșterea concentrației reactanților considerați). Dacă la reacție ia parte un singur reactant, viteza reacției este reprezentată printr-o ecuație diferențială de forma:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (1)$$

Constanta de proporționalitate  $k$  se numește *constantă de viteză* sau *viteză specifică*. Numirea din urmă provine din faptul că mărimea  $k$  este egală cu viteza efectivă împărțită la concentrația reactantului (sau la produsul concentrațiilor reactanților, în cazul reacțiilor de ordin superior, discutate mai jos);  $k$  este deci viteza în cazul când concentrațiile tuturor reactanților sunt egale cu unitatea. Viteza specifică,  $k$ , fiind independentă de concentrație, este o mărime caracteristică a reacției (la o anumită temperatură și într-un mediu de reacție definit și constant). Această mărime se poate folosi pentru a compara între ele vitezele a două reacții.

**Ordin de reacție.** Se disting reacții de ordinul I, de ordinul II etc., după numărul factorilor de concentrație ce apar în ecuația de viteză. Ecuația cinetică 1 este o ecuație de viteză de ordinul I; ea corespunde unei *reacții unimoleculare*, ce poate fi reprezentată prin ecuația chimică generală:



Concentrația  $c$  din ecuația 1 se referă la substanța inițială A, adică  $c = [A]$ . (În cele ce urmează mărimile scrise în paranteze pătrate  $[ ]$  reprezintă concentrații.)

Unei *reacții bimoleculare*:



îi corespunde ecuația cinetică de ordinul II:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (2)$$

În reacții bimoleculare de acest fel, viteza variației concentrației substanței A este evident egală cu viteza variației concentrației substanței B, căci un mol de A reacționează cu un mol de B. Când în reacția bimoleculară concentrațiile substanțelor A și B sunt egale sau când reacționează între ele două molecule identice, viteza de reacție este proporțională cu pătratul concentrației:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (3)$$

Pentru a putea servi la stabilirea ordinului de reacție, ecuațiile de mai sus trebuie integrate. Pentru aceasta, în cazul ecuației 1 a reacției de ordinul I, se notează concentrația inițială, la  $t = 0$ , a reactantului cu  $a$  și scăderea concentrației la timpul  $t$  cu  $x$ . Prin integrare se obține:

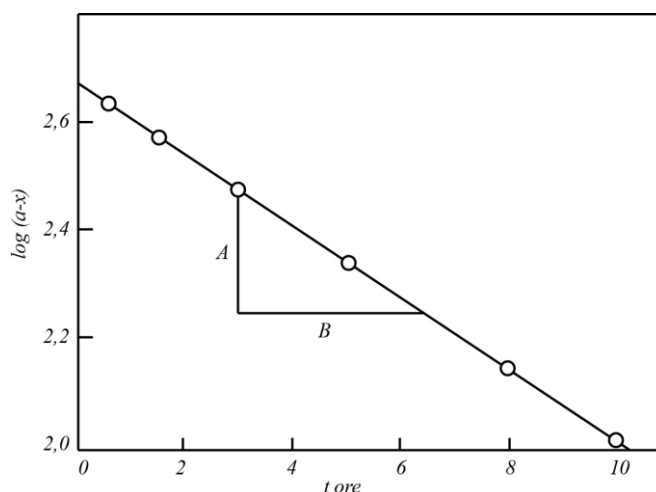
$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad (4)$$

sau

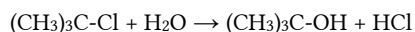
$$\log a - \log (a - x) = 0,4343 \, kt$$

din care se poate calcula  $k$ . De asemenea,  $k$  se poate determina grafic. Înscriind într-o diagramă (fig. 39) logaritmiile concentrațiilor  $(a-x)$ , în raport cu timpul, se obține o linie dreaptă, în cazul când reacția este de ordinul I. Panta acestei drepte este egală cu  $-0,4343 \, k$ . Prin urmare, o asemenea diagramă liniară permite nu numai să se recunoască ordinul de reacție I, ci și să se determine constanta de viteză  $k$ .

Fig. 39. Verificarea grafică a ecuației de ordinul I, cu datele numerice din tabela de la pagina 114



*Exemplu:* Reacția de hidroliză a clorurii de butil terțiar, în etanol de 70 % la 25,0° (date numerice după Ingold):



Concentrația inițială a compusului halogenat este  $a = 0,0465$  mol/l; timpul,  $t$ , se măsoară în ore;  $x$  este cantitatea de HCL, în mol/l, ce se formează prin hidroliză la timpul  $t$ .

$t$ ore	$x$ moli/l	$a - x$ moli/l	$\log(a-x)$	$k$ ore <sup>-1</sup>
0,5	0,0033	0,0432	2,635	0,147
1,0	0,0064	0,0401	603	0,148
1,5	0,0093	0,0372	571	0,149
3,0	0,0166	0,0299	476	0,147
4,0	0,0209	0,0256	408	0,149
5,0	0,0244	0,0221	344	0,149
8,0	0,0320	0,0145	161	0,146
10,0	0,0361	0,0104	017	0,150

$$\text{Panta} = -\frac{A}{B} = -0,0643 \text{ (din fig. 39); panta} = -0,4343 \text{ k.}$$

$$k = \frac{0,0643}{0,4343} = 0,148 \text{ h}^{-1}$$

Pentru a integra ecuația reacției de ordinul II, se introduc simbolurile  $a$  și  $b$  pentru concentrațiile inițiale (la  $t = 0$ ) ale substanțelor A și B și simbolul  $x$  pentru variația concentrației la timpul  $t$ . Ecuația 2 devine astfel:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (5)$$

care prin integrare dă:

$$\frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt \quad (6)$$

Pentru a verifica dacă această ecuație se aplică într-un anumit caz concret și pentru a determina valoarea  $k$  se înscrie într-o diagramă  $\log(b-x)/(a-x)$  în funcție de  $t$ . Dacă se obține o linie dreaptă, reacția este de ordinul II. Panta acestei drepte înmulțită cu  $2,303/(b-a)$  dă valoarea lui  $k$ .

Ecuația se simplifică în cazul când reacționează între ele două molecule identice (ecuația 3); prin integrare se obține:

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt \quad (7 \text{ a})$$

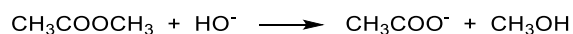
sau

$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = kt \quad (7 \text{ b})$$

Pentru a afla pe  $k$  se înscrie  $1/(a-x)$  în funcție de timp; panta dreptei obținute este  $k$ .



*Exemplu:* Reacția de saponificare a acetatului de metil, cu hidroxid de sodiu, la 26°:



$a = 0,00500$  moli/l acetat de metil;  $b = 0,00810$  moli/l NaOH;  $x$  - moli de acetat de metil reacționat la timpul  $t$  (= scăderea concentrației de NaOH).

$t$ minute	$b - x$ (moli/l NaOH titrat)	$x$ ( $b - (b - x)$ )	$a - x$ (moli ester nereacționat la timpul $t$ )	$k_2$ ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) (calculat după ecuația 6)
0	0,00810	-	0,00500	-
4	0,00670	0,00140	0,00360	11,1
10	0,00550	0,00260	0,00240	11,2
22	0,00437	0,00373	0,00127	11,0
45	0,00356	0,00454	0,00046	<u>11,2</u>
$\infty^1$	0,00320	0,00490	0,0	medie 11,1

<sup>1</sup> 10 ore la 26° sau ½ oră la 100°.

Constanta de viteză de ordinul I,  $k_1$ , are dimensiunea [ $\text{t}^{-1}$ ] și se exprimă, de ex., în  $\text{s}^{-1}$ , iar cea de ordinul II are dimensiunea [ $\text{t}^{-1} \text{c}^{-1}$ ] și se exprimă, de ex., în  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La aplicarea metodei de mai sus, în cazul unei reacții de ordinul I, nu este neapărat necesar să se introducă în graficul descris concentrația efectivă, ci se poate folosi în locul ei orice mărime proporțională cu ea, chiar dacă nu se cunoaște constanta de proporționalitate. Se pot folosi de ex. numărul de centimetri cubi de soluție consumați la titrarea reactanților, rotația optică, presiunea (în reacții de gaze), variația volumului soluției într-un dilatometru etc. Astfel, dacă  $\alpha_0$ , este rotația optică inițială a soluției reactantului (când concentrația acestuia este  $a$ ), iar  $\alpha$  este rotația acestei soluții la timpul  $t$  (când concentrația sa este  $a - x$ ), cum  $\alpha = nc$ , vom avea  $\log \alpha = \log n + \log (a - x)$ , iar  $\log \alpha_0 = \log n + \log a$ , așa că ecuația 4 devine:

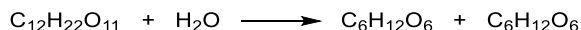
$$\log \alpha_0 - \log \alpha = 0,4343 kt \quad (8)$$

iar panta dreptei obținută înscriind  $\log \alpha$  în funcție de  $t$  este, și în acest caz, egală cu  $-0,4343 k$ .

Pentru a determina ordinul unei reacții este recomandabil să nu se pornească de la o singură concentrație inițială, ci să se repete reacția cu diferite concentrații inițiale ale tuturor reactanților imaginabili, stabilindu-se dacă viteza specifică,  $k$ , este în realitate constantă.

**Reacție pseudo-unimoleculară. Molecularitatea reacției.** Sunt unele reacții cu cinetică de ordinul I, deși studiul chimic al reacției indică un mers bimolecular. Cazul acesta se întâlnește la reacții decurgând în soluție și la care participă însuși dizolvantul, cum sunt reacțiile de

hidroliză, alcooliză etc. Ca exemplu vom menționa hidroliza zaharozei, ducând la glucoză și fructoză, în cataliză acidă:



Cum reacția se petrece în soluție apoasă *diluată*, se poate măsura analitic sau polarimetric scăderea concentrației zaharozei, dar nu și aceea a apei, fiindcă aceasta nu variază decât foarte puțin.

Astfel, dacă notăm cu  $a$  concentrația zaharozei și cu  $b$  concentrația apei, cum  $b \gg a$ , urmează în mod necesar că  $b \gg x$ , fiindcă  $x$  este mai mic decât  $a$ . În consecință, atât  $b-x$  cât și  $b-a$  sunt practic egale cu  $b$ . Dacă aplicăm ecuația 6, aceasta devine:

$$\frac{1}{b} \ln \frac{a}{a-x} = kt$$

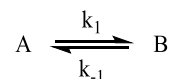
sau

$$\ln a - \ln (a-x) = bkt = k't \quad (9)$$

Această ecuație este însă identică ecuației 4 a reacțiilor de ordinul I, cu singura deosebire că în locul constantei de ordinul I a ecuației 4, apare aici produsul a două constante. Reacția este deci aparent unimoleculară sau *pseudo-unimoleculară*.

Din cauza aceasta și a complicațiilor ce survin în cazul reacțiilor consecutive, discutate mai departe, se utilizează termenii “ordinul I” sau “ordinul II” etc. pentru a desemna ordinul de reacție global, așa cum el decurge din măsurătorile vitezelor de reacție și din interpretarea lor, în sensul descris mai sus, rezervându-se termenii “unimolecular”, “bimolecular” etc. pentru a desemna mersul real al unei reacții simple (elementare), adică pentru a desemna numărul moleculelor ce iau parte la ciocnirea ce duce la reacție.

**Reacții reversibile. Relația dintre constantele de viteză și constanta de echilibru.** Vom considera cazul unei reacții reversibile, în care atât reacția stânga-dreapta ( $\rightarrow$ ) cât și reacția inversă ( $\leftarrow$ ) sunt de ordinul I (unimoleculare sau pseudo-unimoleculare):



Descreșterea concentrației substanței A, în fiecare moment (egală cu creșterea concentrației substanței B), este egală cu diferența vitezelor în cele două direcții, fiecare fiind proporțională cu concentrația substanțelor reactante:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (10)$$

Dacă se notează prin  $a$  și  $b$  concentrațiile inițiale ale substanțelor A și B și prin  $x$  concentrația (numărul de moli la litru) de A transformată în B, la timpul  $t$ , această ecuație devine:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x) = (k_1a - k_{-1}b) - (k_1 + k_{-1})x \quad (11)$$

Prin integrarea acestei ecuații, de la timpul inițial,  $t = 0$  ( $x = 0$ ), până la timpul  $t$ , se obține:

$$\ln \frac{k_1 a - k_{-1} b}{(k_1 a - k_{-1} b) - (k_1 + k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})t \quad (12)$$

(Se pot integra, în mod similar, și ecuațiile diferențiale ale reacțiilor reversibile de ordinul II.)

Ecuția aceasta poate fi mult simplificată, dacă se introduce o mărime determinată din starea de echilibru a sistemului. Din însăși natura reversibilă a reacției rezultă că atunci când  $t$  crește la infinit, reacția ajunge la starea de echilibru și  $x$  atinge valoarea de echilibru  $x_e$ . Când însă  $t$  devine infinit, fracția din membrul stâng al ecuației trebuie să fie și ea infinită și prin urmare numitorul ei trebuie să fie zero:

$$(k_1 a - k_{-1} b) - (k_1 + k_{-1})x_e = 0 \quad (13)$$

Înlocuind, în ecuația 12, pe  $(k_1 a - k_{-1} b)$  prin echivalentul său din ecuația 13 se obține:

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t \quad (14)$$

Această ecuație se deosebește de ecuația reacțiilor ireversibile de ordinul I (ec. 4) prin aceea că, în locul concentrației inițiale  $a$  a reactantului A, apare concentrația la echilibru  $x_e$  a acestui reactant și prin aceea că, în locul constantei de viteză a reacției ireversibile, apare suma constantelor celor două reacții ce constituie reacția reversibilă. Procedeu pentru a afla suma  $k_1 + k_{-1}$  în cazul reacției reversibile, este același cu cel folosit pentru obținerea constantei în cazul reacției ireversibile: panta dreptei care reprezintă  $\log (x_e - x)$  în raport cu timpul este  $-0,4343 (k_1 + k_{-1})$ .

Pentru a determina constantele  $k_1$  și  $k_{-1}$ , individuale, mai trebuie să fie cunoscută încă o relație dintre ele; aceasta se poate ușor afla dintr-o examinare mai atentă a condițiilor stării de echilibru. Într-adevăr, când s-a atins starea de echilibru, variația concentrației încetează; deci, în ecuația 11,  $dx/dt = 0$ , iar  $x = x_e$ . Această ecuație devine:

$$\frac{b + x_e}{a - x_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (15)$$

Dacă se determină deci experimental  $x_e$ , ceea ce de obicei este ușor, se poate afla raportul  $k_1/k_{-1}$ . Cunoscându-se și suma  $k_1 + k_{-1}$  valorile celor două constante pot fi calculate.

Pe de altă parte, se poate constata ușor că  $a - x_e$  este concentrația la echilibru a substanței A ( $= [A]$ ), iar  $b + x_e$  este concentrația la echilibru a substanței B ( $= [B]$ ). Potrivit legii maselor:

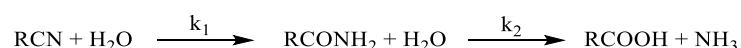
$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{b + x_e}{a - x_e}$$

de unde rezultă:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (16)$$

Se ajunge astfel la cunoscuta și importanta relație între constanta de echilibru și constantele de viteză ale celor două reacții ce compun reacția reversibilă. Ecuația 16 este valabilă oricare ar fi ordinul reacțiilor antagoniste și de aceea este de mare utilitate în probleme cinetice.

**Reacții consecutive.** Multe reacții organice decurg în două sau mai multe etape, adică sunt o succesiune de două sau mai multe reacții, în așa mod încât produsul primei reacții este substanța inițială a celei de-a doua reacții etc. Ca exemplu menționăm reacția ireversibilă de hidroliză a nitrililor, RCN, ducând la acizi, RCOOH, și amoniac. În fapt este vorba aici de două reacții consecutive, prima dând naștere unei amide, iar aceasta unui acid:

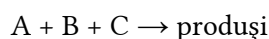


Amida se numește un *intermediar* al procesului de hidroliză al nitrilului la acid. Procesul acesta are, în ansamblul lui, o cinetică de ordinul I (pseudo-unimoleculară), fiind totodată catalizat de acizi. În cazul de față, intermediarul (amida) poate fi izolat, dacă se lucrează în condiții experimentale potrivite (de ex. dizolvând nitrilul în acid sulfuric concentrat și diluând apoi cu apă se obține, aproape cantitativ, amida).

În multe alte reacții, dintre cele mai obișnuite și importante, intermediarul nu poate fi izolat. Ba chiar el nu poate exista decât în mediul și în condițiile reacției și uneori numai în concentrații mici, dar rolul său nu este mai puțin esențial pentru mersul întregului proces. Asemenea intermediari sunt hotărâtori în reacțiile catalitice. Structura lor nu poate fi stabilită prin metodele obișnuite, deoarece ei nu sunt izolabili, ci ea poate fi dedusă numai pe baza teoriei chimice generale, în speță a teoriei electronice a reacțiilor chimice (v. mai departe). În multe cazuri, metoda cinetică dă indicații despre apariția unui asemenea intermediar nestabil, într-o reacție, și despre unele proprietăți caracteristice ale sale, dar firește ea nu poate spune nimic despre structura sa. Stabilirea structurii și a condițiilor de existență a acestor intermediari constituie de fapt unul din aspectele esențiale a ceea ce se numește mecanismul reacției.

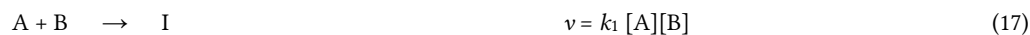
Diferitele reacții consecutive, ce constituie un proces chimic, pot avea viteze (și pot fi de ordine) diferite. Este evident că viteza globală a procesului este determinată de reacția cea mai lentă; reacția cea mai lentă este *determinantă de viteză*. Uneori, viteza globală a procesului nu este de un ordin definit.

Ne mărginim la câteva indicații privind procedeul cinetic. Vom considera reacția:



în care admitem că A reacționează reversibil cu B, dând naștere intermediarului I, care

reacționează cu C, dând produși. Asemenea cazuri se întâmplă frecvent când A este un reactant, iar B un catalizator sau promotor. Reacțiile care au loc și vitezele respective sunt deci:



Se pune problema de a stabili viteza globală a procesului, anume viteza de formare a produșilor de reacție. Procedul cinetic, aplicabil în numeroase cazuri, se numește *metoda stării staționare* și s-ar numi mai bine *metoda intermediarului nestabil*. Intermediarul I se formează în reacția 17 și se consumă în reacțiile 18 și 19. Viteza de formare globală a intermediarului este egală cu diferența vitezelor reacțiilor în care el se formează și în care el se consumă:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[I] - k_2[C][I] \quad (20)$$

Metoda introduce o ipoteză chimică simplificatoare, anume: intermediarul I este nestabil, adică foarte reactiv. El dispare curând după ce se formează. De aceea, concentrația sa în amestec este mică. Variația acestei concentrații este, deci, de asemenea mică. Curând după începutul reacției, concentrația intermediarului devine staționară și variația ei  $d[I]/dt = 0$ .

Ecuția 20 devine deci:

$$k_1[A][B] = k_{-1}[I] + k_2[C][I] \quad (21)$$

de unde:

$$[I] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2[C]} \quad (22)$$

O altă consecință a faptului că nu se produce o acumulare de intermediar, I, este că viteza dispariției lui A este practic egală cu viteza formării produșilor:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[\text{produși}]}{dt} \quad (23)$$

Viteza formării produșilor este redată prin ecuația 19, adică prin:

$$\frac{d[\text{produși}]}{dt} = k_2[C][I] \quad (24)$$

sau înlocuind:

$$\frac{d[\text{produși}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B][C]}{k_{-1} + k_2[C]} \quad (25)$$

În practică se pot ivi trei posibilități.

a. Una din ele este:

$$k_{-1}[I] \ll k_2[C][I] \text{ sau } k_{-1}[I] \ll k_2[C]$$

adică viteza reacției intermediarului I cu C este mult mai mare decât viteza prin care I se retransformă în A + B. În acest caz, poate fi neglijat și ecuația 25 devine:

$$\frac{d[\text{produși}]}{dt} = k_1[A][B] \quad (26)$$

Sensul fizic este: aproape fiecare moleculă I ce se formează reacționează cu C. Viteza globală a procesului este determinată numai de viteza de formare a lui I (reacția 17), care este deci reacția determinantă de viteză. Procesul, în ansamblu, este de ordinul II față de A și B și independent față de concentrația substanței C.

b. O altă posibilitate este:

$$k_{-1}[I] \gg k_2[C]$$

În acest caz,  $k_2[C]$  poate fi neglijat și ecuația 25 devine:

$$\frac{d[\text{produși}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B][C] \quad (27)$$

Viteza prin care intermediarul se transformă în produși de reacție este mică în raport cu viteza reacției de retransformare a intermediarului în substanțele inițiale. Viteza globală a procesului este dominată de echilibrul reprezentat prin reacțiile 17 și 18. Ecuația acestui echilibru este conținută în 27, ceea ce se vede ușor scriind legea maselor:

$$k_1[A][B] = k_{-1}[I_e] \text{ sau } [I_e] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A][B] \quad (28)$$

Viteza globală a procesului este determinată de concentrația intermediarului la echilibru,  $I_e$  (și firește de viteza reacției 19), după cum se vede înlocuind pe 28 în 27:

$$\frac{d[\text{produși}]}{dt} = k_2[C][I_e] \quad (29)$$

c. A treia posibilitate se întâlnește atunci când  $k_{-1}$  este aproximativ egal cu  $k_2[C]$ . Niciuna din primele două aproximații nu mai corespunde situației reale. Reacția este de un ordin simplu față de A și B, nu însă de C, așa că ordinul de reacție global al procesului este fracționar.

Pe intervale mici se aplică uneori o ecuație de forma:

$$\frac{d[\text{produs}]}{dt} = k[A][B][C]^n \quad (30)$$

în care  $n$  este un număr fracționar.

Metoda stării staționare se verifică în numeroase cazuri, în toate cele trei alternative ale ei (v. “Polimerizarea alchenelor”, p. 271; “Cinetica condensării aldolice”, p. 683; “Halogenarea cetonelelor”, vol. II).

### 3. TEORIA CIOCNIRILOR MOLECULARE. TEORIA STĂRII DE TRANZIȚIE

Cum nu se poate concepe o acțiune chimică la distanță, la baza oricărei teorii despre mersul reacțiilor chimice trebuie să stea reprezentarea că două molecule reacționează numai atunci când vin în contact, când se ciocnesc în cursul mișcărilor lor cinetice. Viteza de reacție trebuie să fie deci funcție de frecvența ciocnirilor. În cazul unei reacții bimoleculare, având loc în fază gazoasă, frecvența ciocnirilor poate fi calculată, cu suficientă exactitate, cu ajutorul teoriei cinetice a gazelor. Frecvența ciocnirilor (numărul ciocnirilor bimoleculare, într-o secundă, a moleculelor dintr-un  $\text{cm}^3$  de gaz) este reprezentată printr-un număr extrem de mare. Dacă fiecare ciocnire bimoleculară ar avea drept rezultat combinarea celor două molecule, reacția totală s-ar termina într-o fracțiune extrem de mică a unei secunde. În realitate, numai reacțiile dintre ioni decurg (de obicei) cu viteze foarte mari, nemăsurabile; reacțiile dintre moleculele neionice decurg de cele mai multe ori încet, sau foarte încet. În aceste reacții lente, marea majoritate a ciocnirilor dintre molecule nu sunt urmate de o reacție chimică, sunt ineficace. Se pune întrebarea: ce condiție trebuie să îndeplinească două molecule ce se ciocnesc pentru a reacționa? Răspunsul la această întrebare a fost adus prin studiul variației vitezei de reacție cu temperatura.

**Energie de activare.** Se știe că viteza de reacție crește cu temperatura. Arrhenius (1889) a observat că, înscriind logaritmul constantei de viteză în raport cu valoarea reciprocă a temperaturii absolute, se obține cu mare precizie o linie dreaptă:

$$\ln k = \frac{a}{T} + b \quad (1)$$

în această ecuație  $a$  și  $b$  sunt constante. Prin diferențiere se ajunge la:

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{a}{T^2} \quad (2)$$

Ecuatia aceasta empirică amintește o ecuație termodinamică fundamentală (izochora lui van't Hoff) care stabilește o relație între constanta de echilibru,  $K$ , căldura de reacție,  $\Delta H$ , și temperatura absolută,  $T$ :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3)$$

și în care  $R$  este constanta gazelor (v. ecuațiile 11 și 18, p. 151 și p. 153).

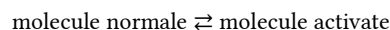
Dacă se scrie ecuația 2 într-o formă similară, se obține:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (4)$$

în care constanta  $E$ , care reprezintă o energie (întocmai ca și  $\Delta H$ ), a fost numită *energia de activare* a reacției.

Răspunsul la întrebarea de mai sus este: pentru a reacționa între ele, cele două molecule trebuie să fie activate. Activarea este de natură energetică. Sunt activate și deci pot reacționa două molecule care posedă o energie  $E$ .

Asemănarea dintre ecuațiile 3 și 4 nu este numai formală. Se poate admite că moleculele gazului se află într-o stare de echilibru:



Constanta de echilibru va fi:

$$K = \frac{[\text{molec. act.}]}{[\text{molec. norm.}]}$$

Pe de altă parte, viteza oricărei reacții fiind proporțională cu concentrația moleculelor activate, se poate scrie:

$$k = \text{const.} [\text{molec. act.}]$$

Combinând aceste două ecuații și ținând seamă de faptul că la echilibru concentrația moleculelor normale este constantă, se obține:

$$K = \frac{k}{\text{const.} [\text{molec. norm.}]} = \frac{k}{\text{const.}'}$$

și deci:

$$d \ln K = d \ln k$$

Înlocuind în ecuația 3 se obține:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

în care  $\Delta H$  este, în cazul acesta, energia necesară pentru a transforma o moleculă normală într-o moleculă activată, deci  $\Delta H = E$ .

Prin integrare, ecuația lui Arrhenius dă:

$$\ln k = C - \frac{E}{RT} \quad (5)$$



sau

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (6)$$

în care  $A$  este o constantă a cărei semnificație se va lămuri mai departe.

Cu ajutorul ecuației 6 se poate determina valoarea numerică a energiei de activare. Se măsoară  $k$  la mai multe temperaturi și se trasează diagrama  $\log k$  față de  $1/T$ . Panta drepte rezultate reprezintă  $-E/2,303 R$  (fig. 40).

*Exemplu.* În reacția de hidroliză a clorurii de butil terțiar, în etanol de 80%, s-au găsit următoarele constante de viteză, la diverse temperaturi:

Temperatura, °C:	8,0	16,0	25,0	35,0	45,0
$k \cdot 10^{-3}$ ore <sup>-1</sup> :	3,12	9,76	32,9	117	374

Din panta dreptei (fig. 40) rezultă  $E = 23\,290$  cal.

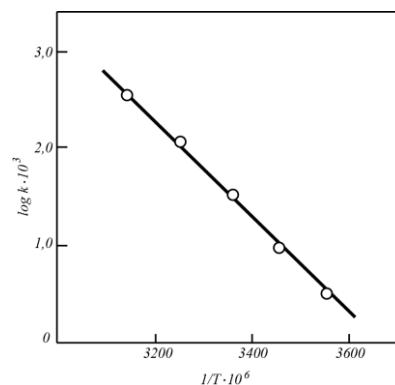


Fig. 40. Determinarea grafică a energiei de activare, după ecuația lui Arrhenius

**Teoria ciocnirilor moleculare.** Ecuația lui Arrhenius a dobândit o semnificație fizică deosebită prin derivarea ei din teoria cinetică a gazelor. În această teorie se calculează numărul total de ciocniri bimoleculare pe secundă, între moleculele conținute într-un cm<sup>3</sup> de gaz, adică “frecvența” ciocnirilor,  $Z$ .

În cazul general al unui amestec de două gaze A și B, frecvența ciocnirilor,  $Z$ , este dată de formula:

$$Z = n_A n_B \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu}} \quad (7)$$

în care  $n_A$  și  $n_B$  reprezintă numărul de molecule din fiecare specie, conținute într-un cm<sup>3</sup> de gaz,  $\sigma_A$  și  $\sigma_B$  sunt diametrele moleculelor,  $k$  este constanta lui Boltzmann,  $T$  este temperatura absolută și  $\mu$  este masa redusă ( $1/\mu = 1/m_A + 1/m_B$ ).

Pe de altă parte, potrivit legii distribuției vitezelor între moleculele unui gaz (Maxwell-Boltzmann), fracțiunea din numărul total de molecule, care posedă o energie egală sau mai mare decât  $E$ , este proporțională cu:

$$e^{-E/RT} \quad (8)$$

În consecință, frecvența  $Z_e$  a ciocnirilor având loc numai între aceste molecule bogate în energie, adică frecvența ciocnirilor efective, ce duc la o reacție, va fi:

$$Z_e = n_A n_B \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu}} \cdot e^{-E/RT} \quad (9)$$

Pentru demonstrația care urmează vom considera numai cazul când moleculele sunt de același fel ( $n_A = n_B = n$  și  $\sigma_A = \sigma_B = \sigma$ ):

$$Z_e = n^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu}} \cdot e^{-E/RT} \quad (10)$$

Mărimile  $n$  și  $Z_e$  pot fi exprimate și în moli, căci  $n = cN$ , în care  $c$  este concentrația, iar  $N$  este numărul lui Avogadro. Prin această transformare, ecuația 10 devine:

$$k = N\sigma^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu}} \cdot e^{-E/RT} \quad (11)$$

în care  $k$  este constanta de viteză (viteza specifică), iar  $k = Z_e/c^2N$ .

Logaritmând și diferențiind ecuația 11, se ajunge la:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{1}{2T} + \frac{E}{RT^2} \quad (12)$$

În cele mai multe cazuri termenul  $1/2T$  este foarte mic și poate fi neglijat; ecuația 12 este deci practic identică ecuației lui Arrhenius (4), care astfel este demonstrată pornindu-se de la premise cu totul diferite.

Ecuația 11 se poate scrie și în forma:

$$k = Z \cdot e^{-E/RT} \quad (13)$$

în care  $Z$  este frecvența ciocnirilor la concentrațiile tuturor reactanților egale cu unitatea (conform ecuației 11). La temperatura camerei și presiunea atmosferică,  $Z$  este de  $10^{11} - 10^{12} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , pentru o reacție bimoleculară (și  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , pentru o reacție unimoleculară).

Potrivit acestei teorii a ciocnirilor moleculare, condiția necesară și suficientă pentru ca două molecule să reacționeze în ciocnire bimoleculară este ca ele să posede împreună o energie depășind cu  $E$  kcal/mol energia medie a moleculelor gazului (fig. 41). Variația vitezei specifice  $k$ , cu temperatura, se datorește aproape exclusiv factorului exponențial, căci  $Z$  (care conține și el pe  $T$  conform ecuației 10) nu variază decât puțin cu temperatura. Dacă se cunoaște  $E$  se poate prevedea aproximativ viteza de reacție.

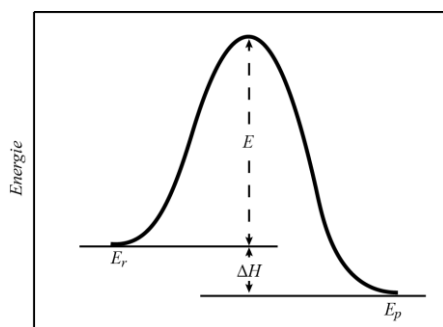


Fig. 41. Niveluri de energie ale moleculelor în cursul unei reacții

$E_r$  - energia medie a moleculelor reactanților;

$E_p$  - energia medie a moleculelor produșilor de reacție;

$E$  - energia de activare;  $\Delta H$  - căldura de reacție (reacție exotermă)

Cu cât  $E$  este mai mic, viteza reacției este mai mare. Temperatura necesară pentru atingerea unei anumite viteze de reacție este cu atât mai mare cu cât  $E$  este mai mare. Reacțiile bimoleculare cu energii de activare mai mici decât cca. 10 kcal/mol au viteze prea *mari*, iar cele cu energii de activare mai mari decât cca. 30 kcal/mol au viteze prea *mici* spre a fi măsurate la temperaturi nu prea depărtate de temperatura camerei. Din cauza formei exponențiale a ecuației de viteză, o variație de puține kcal a lui  $E$  provoacă o variație de multe ordine de mărime a vitezei de reacție.

Pentru verificarea teoriei, în cazul unei anumite reacții, se determină experimental cei doi parametri  $A$  și  $E$  din ecuația lui Arrhenius (6), în modul indicat la p. 120, și se compară  $A$  cu  $Z$  calculat pentru condițiile acelei reacții. S-a găsit astfel, pentru numeroase reacții între molecule simple, în fază omogenă gazoasă, o concordanță bună între teorie și experiență. Abaterile observate (în limita factorului 10) se datoresc probabil unei incertitudini în evaluarea frecvenței ciocnirilor,  $Z$  (calculată din diametre moleculare aproximative, pentru moleculele presupuse sferice). În reacțiile de acest tip, numite “normale”, viteza de reacție este deci determinată exclusiv de energia de activare a reacției, în concordanță cu teoria ciocnirilor. Este semnificativ că s-a găsit de asemenea o concordanță bună, între teorie și experiență, la un număr mare (câteva sute până acum) de reacții bimoleculare *în soluție*, în special la reacții în care participă ioni simpli (ca de ex. reacții între halogenuri de alchil și ioni  $\text{HO}^-$  sau  $\text{RO}^-$ ).

În schimb există multe reacții “lente”, având viteze mult mai mici decât cele prevăzute conform ecuației 13. Printre acestea se numără de ex. așa numitele reacții Menșutkin (între amine terțiare și halogenuri de alchil, v. p. 133). Se obișnuiește de aceea să se scrie ecuația 13 în forma:

$$k = PZ \cdot e^{-E/RT} \quad (14)$$

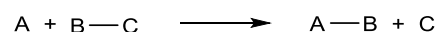
în care  $P$ , numit “factor de probabilitate” sau “factor steric”, exprimă devierea valorii experimentale a factorului de frecvență  $A = PZ$  de la valoarea ideală  $Z$ , calculată pe baza teoriei ciocnirilor. În aceste reacții lente, ciocnirea între două molecule posedând energia  $E$  nu este deci suficientă pentru ca reacția să se producă. S-a presupus că, în cazul moleculelor mai complicate, reacția nu are loc decât atunci când moleculele au o anumită orientare reciprocă în momentul ciocnirii. Calculul exact a arătat însă că acest efect steric ar duce la factori  $P$  de ordinul  $10^{-1}$ - $10^{-2}$ , în timp ce se observă, la reacții în soluție, valori  $P$  până la  $10^{-9}$ . După o altă ipoteză, moleculele activate și-ar pierde energia în ciocniri cu moleculele dizolvantului. Este însă ușor de văzut că moleculele reactanților activați trebuie să fie în echilibru cu moleculele dizolvantului cu energie egală. Pe de altă parte s-au descoperit și multe reacții în fază gazoasă, care sunt lente (cu  $P$  până la  $10^{-5}$ ). Apoi s-a găsit că unele reacții lente în soluție, sunt lente și atunci când sunt efectuate în fază gazoasă. Mersul încet este deci caracteristic pentru anumite tipuri de reacție. Mai trebuie adăugat că există reacții (în special reacții între ioni, în soluție) în care  $P$  are valori supraunitare, ajungând până la  $10^9$ . Teoria ciocnirilor nu este capabilă să dea o interpretare simplă a acestor “anomalii”.

Este stabilit că nu există un singur tip de molecule activate și că energia internă se poate repartiza între mai multe grade de libertate ale moleculei, cu atât mai numeroase cu cât molecula este mai complicată. (Prin grade de libertate se înțeleg toate posibilitățile de vibrație ale atomilor în moleculă, de rotație ale grupelor în jurul anumitor legături, de deviere a legăturilor de la unghiurile de valență normale etc.) Două molecule posedând energia necesară pentru reacție se pot ciocni și, totuși, reacția poate să nu aibă loc, dacă energia nu poate fi transferată într-un grad de libertate favorabil reacției. Teoria ciocnirilor nu ține seamă de aceste particularități ale fenomenului intim de activare, ci consideră moleculele reactanților ca niște sfere rigide, ceea ce nu corespunde realității decât în cazul reacțiilor între atomi liberi sau între molecule foarte simple.

**Teoria stării de tranziție.** Teoria stării de tranziție încearcă să precizeze cantitativ natura activării moleculelor în reacție, folosind pentru aceasta metode de mecanică cuantică și de mecanică statistică (F. London, 1929; M. Polanyi, 1935; H. Eyring, 1935). Ca și teoria ciocnirilor, această teorie pornește de la premisa că moleculele ce se ciocnesc nu pot reacționa decât numai dacă întrunesc o energie mult mai mare decât energia medie a moleculelor înconjurătoare. Sistemul de molecule în curs de reacție trebuie “să treacă un deal de energie” (v. fig. 41). Sistemul în curs de reacție absoarbe energie până ajunge în vârful dealului de energie<sup>1</sup>. O dată aici, el poate reveni la starea inițială sau se poate transforma în produșii de reacție, fără cheltuială de energie, așa cum un vehicul, ajuns în vârful unui deal, se poate rostogoli înapoi pe panta pe care a urcat-o sau poate înainta pe pantă opusă a dealului, fără ajutorul motorului. Se numește *stare de tranziție*, starea de energie maximă a sistemului de molecule pe jumătate reacționat. O numire sinonimă este aceea de *complex activat*.

Starea de tranziție poate fi considerată ca un compus chimic; se deosebește însă de combinațiile obișnuite prin aceea că posedă energia maximă posibilă a sistemului de molecule sau de atomi considerat, în timp ce combinațiile chimice, stabile, se află în starea de energie minimă. Numărul moleculelor posedând o energie mare este, conform principiului repartiției energiei între moleculele unui gaz, foarte mic. De aceea, starea de tranziție este o stare de probabilitate mică; starea de tranziție are o viață extrem de scurtă; o proporție mică din numărul total de molecule în curs de a reacționa se află, în fiecare moment, în această stare.

În cele ce urmează se încearcă o descriere calitativă a unui tip de reacții simple, pentru care variația energiei a fost calculată exact prin metode mecanic-cuantice. O asemenea reacție, formulată în termeni generali:



constă, după cum se vede, în *deslocuirea* atomului C prin atomul A. Problema ce se pune este aceea de a calcula sau evalua energia unui sistem compus din trei atomi, capabili de a forma doi compuși stabili AB și BC.

<sup>1</sup> în diagrame, de felul celei din fig. 41, ordonata reprezintă variația energiei potențiale a sistemului în curs de reacție (în kcal /mol). Abscisa, așa-numita “coordonată de reacție”, reprezintă, într-un mod general, desfășurarea reacției între starea inițială și cea finală.

Energia potențială  $E$  a unei molecule BC, în absența atomului A, este funcție de distanța interatomică B-C și ea variază în modul indicat de curba 1 (fig. 42; v. și fig. 28, p. 95).

Când atomul A se apropie de molecula BC, se produce respingerea caracteristică pe care o exercită orice moleculă stabilă, saturată, față de alte molecule sau atomi. Este deci necesară o cheltuială de energie pentru a apropia pe A de BC și energia sistemului întreg se mărește. Când se apropie A, energia moleculei BC va fi reprezentată prin curba 2 sau prin alte curbe cu atât mai înalte cu cât A este mai aproape.

Energia moleculei BC variază firește și cu direcția din care sosește atomul A, deci cu unghiul ABC. Atomul A fiind respins atât de B cât și de C, dar mai mult de acest atom din urmă, fiindcă nu poate forma o combinație chimică stabilă cu el, drumul cel mai ușor, cerând cheltuiala cea mai mică

Energia moleculei BC variază firește și cu direcția din care sosește atomul A, deci cu unghiul ABC. Atomul A fiind respins atât de B cât și de C, dar mai mult de acest atom din urmă, fiindcă nu poate forma o combinație chimică stabilă cu el, drumul cel mai ușor, cerând cheltuiala cea mai mică de energie, prin care A se poate apropia de BC, este acela în care A este menținut neconținut la cea mai mare distanță posibilă de C. Calculul arată că, în ciocnirile ducând la o reacție, *cei trei atomi se află în linie dreaptă*, și că nu este necesar să se țină seamă decât de această configurație a stării de tranziție (fig. 43).

Pentru a reprezenta variația energiei ce are loc atunci când A se apropie de B, iar C se depărtează, este necesară o diagramă tridimensională, cele trei variabile fiind distanțele interatomice A-B și B-C, și energia potențială  $E$ . Dacă se notează distanțele A-B și B-C în plan și energia  $E$  pe verticală, se obține o reprezentare semănând cu o hartă în relief. Întocmai ca și în cazul hărților geografice, se folosește însă, în locul acesteia, o diagramă de contururi de energie, corespunzând curbilor de nivel. Fiecare curbă din fig. 44 unește punctele cu energie egală. După cum se vede, când A este departe, energia moleculei BC este minimă. Pe măsură ce A se apropie, energia moleculei BC se urcă la niveluri mai înalte.

Diagrama 44 reprezintă două văi între care se află o trecătoare a cărei altitudine este mult mai mică decât aceea a platoului  $p$ . Numerele din dreptul curbelor reprezintă unități de energie, de ex. kcal/mol. (Cele două văi apar la unghi drept din cauza sistemului de coordonate adoptat.) Un punct din fundul văii din stânga sus reprezintă molecula BC, cu atomul A la distanță mare; un punct din fundul văii din dreapta jos reprezintă molecula AB, cu atomul C la distanță mare.

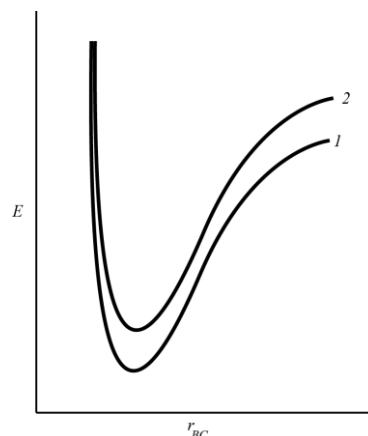


Fig. 42. Energia potențială a unei molecule BC



Fig. 43. Stare de tranziție într-o reacție de trei centre. Particula A se apropie de B din direcția opusă celeia în care se îndepărtează particula C.

Pentru a transfera sistemul celor trei atomi din fundul primei văi în fundul celei de-a doua, drumul cu cheltuială minimă de energie urmează linia punctată, peste trecătoare. Aceasta este,

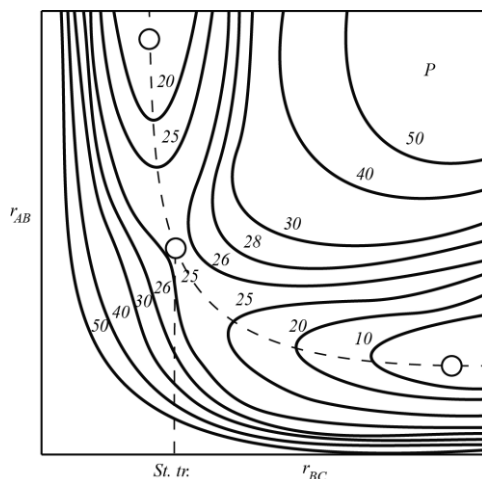
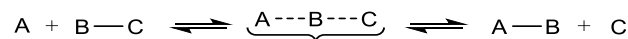


Fig. 44. Curbe de energie potențială ale sistemului de trei atomi A, B și C.

dintre toate, calea cea mai probabilă a reacției.

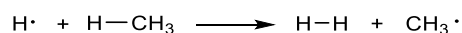
O altă cale imaginabilă ar fi ca molecula BC să disocieze mai întâi în atomii B și C. Aceasta ar necesita o energie cel puțin egală cu energia de legătură B-C (de ex. cca. 80 kcal/mol) și ar duce sistemul într-un punct al platoului *p*. Situația aceasta este irealizabilă în fapt, fiindcă reacția se produce în momentul când sistemul atinge energia mult mai joasă corespunzând punctului culminant al trecătorii. Acest punct reprezintă energia stării de tranziție. Mecanismul stării de tranziție este deci, dintre toate mecanismele posibile, acela care necesită cea mai mică energie de activare.

În starea de tranziție, molecula BC nu mai există ca o particulă separată, alături de un atom A, dar ea nu s-a transformat încă în molecula AB și un atom C separat; starea de tranziție reprezintă o situație intermediară, în curs de transformare. Folosind simboluri chimice obișnuite, starea aceasta s-ar putea reprezenta prin:



Molecula AB începe să se formeze înainte ca molecula BC să fi disociat complet, iar *energia de formare a noii legături este utilizată, în parte, pentru a rupe legătura veche*.

Ca exemplu menționăm reacția dintre atomul liber de hidrogen și molecula de metan:



a cărei energie de activare este de numai 13 kcal. Dacă s-ar rupe întâi legătura  $H_3C-H$ , energia de activare ar trebui să fie cel puțin egală cu energia de legătură respectivă, care este de 102 kcal. Energia de formare a noii legături  $H-H$  (103,4 kcal) compensează deci într-o mare măsură energia consumată la ruperea legăturii  $C-H$ .

Se numește *inerție chimică* travaliul ce se consumă pentru a rupe legătura covalentă din molecula inițială și pentru a învinge respingerile dintre moleculele care reacționează; se numește *forță motoare chimică* acea fracțiune din energia ce se degajă la formarea noii legături, ce este utilizată în învingerea inerției chimice.

În starea de tranziție, distanța B-C este mai lungă decât în molecula inițială, iar distanța A-B nu a ajuns încă la lungimea definitivă din molecula finală. O consecință importantă a teoriei stării de tranziție este reversibilitatea tuturor reacțiilor ce decurg după acest mecanism (principiul reversibilității microscopice).

**Entropie de activare.** După cum s-a mai spus, starea de tranziție poate fi considerată ca o specie moleculară definită, cu toate proprietățile unei substanțe. Teoria postulează că substanțele inițiale sunt în echilibru cu starea de tranziție (constanta de echilibru fiind  $K^\ddagger$ ). Se deduce (prin metode cuantice și statistice) următoarea relație între constanta de viteză  $k$  și constanta de echilibru:

$$k = \frac{kT}{h} K^\ddagger \quad (15)$$

în care  $k$  este constanta lui Boltzmann ( $R/N$ ), iar  $h$  este constanta lui Planck. Mărimea  $kT/h$  are valoarea cca.  $6 \cdot 10^{12}$  (la 300°K) pentru orice reacție.

Ca orice constantă de echilibru,  $K^\ddagger$  trebuie să satisfacă ecuația fundamentală a stării de echilibru (p. 151), deci:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (16)$$

sau

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (17)$$

în care  $\Delta G^\ddagger$  este *entalpia liberă de activare*. Introducând în 15 se obține:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (18)$$

Ecuația aceasta arată că viteza specifică  $k$  a unei reacții este *funcție a travaliului  $-\Delta G^\ddagger$ , necesar pentru a aduce moleculele reactanților de la starea inițială la starea de tranziție*. Deci, nu energia de activare, ci *entalpia liberă de activare* este factorul esențial în determinarea mersului reacției.

Continuându-se aplicarea principiilor termodinamice la starea de tranziție se introduce ecuația termodinamică fundamentală 12 (p. 152):

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (19)$$

înlocuind în ecuația 18 se obține:

$$k = \frac{kT}{h} e^{(T\Delta S^\ddagger - \Delta H^\ddagger)/RT} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (20)$$

În modul acesta entalpia liberă de activare  $\Delta G^\ddagger$  este despărțită în două mărimi, *entalpia de activare*,  $\Delta H^\ddagger$ , și *entropia de activare*,  $\Delta S^\ddagger$ . Între acestea și parametrii ecuației lui Arrhenius (ec. 6; p. 169) există relațiile:

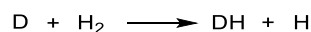
$$\Delta H^\ddagger = E - RT \quad (21)$$

și

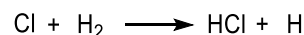
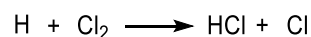
$$\frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} = A \quad (22)$$

După cum se vede, entalpia de activare nu diferă numeric decât puțin de energia de activare a teoriei ciocnirilor, termenul  $RT$  având valori sub 1 kcal/mol, la temperaturi sub 500°K. Ca și energia de activare, entalpia de activare este determinată într-o mare măsură de energia de disociere a legăturii ce se rupe în reacție (sau mai exact în starea de tranziție a reacției). Semnificația fizică a entropiei de activare diferă însă de aceea a factorului preexponențial  $A$  din ecuația lui Arrhenius. Entropia de activare este o măsură a libertății de mișcare a atomilor și grupelor de atomi în starea de tranziție. Cu cât starea de tranziție este mai rigidă și mai compactă, cu atât gradele de libertate de translație, vibrație și rotație ale stării de tranziție sunt mai puține în comparație cu starea inițială a sistemului, entropia de activare este mai mică. Împiedicarea sterică, prin îngrămădire de atomi în vecinătatea centrului de reacție, micșorează entropia de activare. Dimpotrivă, la reacțiile cu stări de tranziție cu structuri deschise și posibilități multiple de mișcări de rotație și vibrație, entropiile de activare sunt mari.

**Reacții de deslocuire.** Prin procedeul mecanic-cuantic schițat mai sus au fost tratate cantitativ câteva reacții la care participă atomi liberi, ca de ex. o reacție de schimb izotopic:

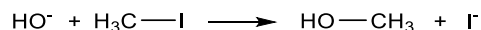


sau reacțiile lanțului sintezei acidului clorhidric:



Pentru aceste calcule este necesar să se cunoască numai configurația moleculelor și unele date spectroscopice. Vitezele de reacție astfel determinate prin calcul concordă bine cu cele experimentale. S-a ajuns deci, în cazul acestor molecule simple, la o *determinare absolută a vitezei de reacție*.

Metoda aceasta de calcul exact nu poate fi extinsă la reacții între molecule mai complicate, dar s-a stabilit calitativ că un mare număr de reacții, din toate clasele de compuși organici, sunt reacții de acest tip, după cum se va arăta mai departe (p. 184). Ca exemplu menționăm aici hidroliza unui compus halogenat:



Reacțiile de acest tip ("reacții de trei centre") își datoresc marea lor răspândire faptului că mecanismul stării de tranziție întâmpină o rezistență mai mică, necesită o energie de activare mai redusă, decât oricare alte mecanisme imaginabile.

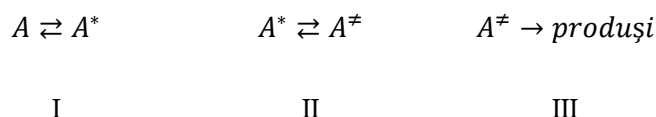
**Reacții unimoleculare în fază gazoasă.** Reacțiile unimoleculare în fază gazoasă omogenă sunt mult mai rare decât cele bimoleculare. Se cunosc însă câteva reacții care aparțin cu certitudine acestui tip.

Viteza unei reacții unimoleculare este proporțională cu puterea întâi a concentrației substanței ce reacționează. Frațiunea din numărul total de molecule, care reacționează în unitatea de timp, este independentă de concentrație, respectiv de presiune (cu excepția



presiunilor foarte mici, după cum se va vedea); ea nu este deci proporțională cu numărul ciocnirilor dintre molecule, în unitatea de timp. La prima vedere s-ar părea că reacția chimică unimoleculară este un proces ce privește fiecare moleculă izolată, și este neinfluențată de celelalte molecule prezente. Se pune însă întrebarea în ce constă, la o reacție unimoleculară, procesul de activare al moleculei și ce semnificație are constanta  $A$  din ecuația lui Arrhenius (6), constantă care, în cazul reacției bimoleculare, este egală cu frecvența ciocnirilor,  $Z$ .

Molecula care, în urma ciocnirii, a dobândit o cantitate de energie,  $E$ , suficientă pentru a se descompune, nu reacționează însă imediat, ci abia după un anumit timp. Se disting deci trei etape: energizarea, activarea la starea de tranziție și reacția moleculei activate:



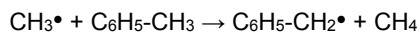
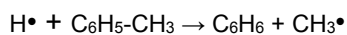
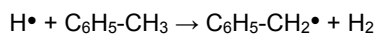
Procesul de energizare este reversibil; molecula  $A^*$ , care a înmagazinat energie, o poate pierde din nou prin ciocniri cu alte molecule. Energia moleculei  $A^*$  este repartizată între toate gradele de libertate (p. 122) posibile ale moleculei. Când, în urma acestor “fluctuații” ale energiei în interiorul moleculei, se concentrează în legătura cea mai slabă a moleculei o energie suficientă pentru a o rupe, se produce reacția. Să admitem că etapa II este lentă, determinantă de viteză (același raționament este valabil dacă etapa III este determinantă de viteză). În acest caz, reacția va fi de ordinul I, independentă de numărul ciocnirilor (adică de etapa I). Constanta  $A$  din ecuația lui Arrhenius reprezintă numărul fluctuațiilor pe secundă în acea legătură din moleculă, care se rupe. Valoarea ei numerică este de ordinul  $10^{13}$ .

Teoria aceasta poate fi verificată pe baza următorului raționament. Viteza etapei II este independentă de numărul ciocnirilor, deci de presiune; viteza etapei I este însă proporțională cu presiunea. Dacă se determină viteza de reacție la diferite presiuni, din ce în ce mai joase, se poate atinge o presiune la care viteza etapei I devine mai mică decât aceea a etapei II, așa că etapa I este acum determinantă de viteză. În realitate s-a constatat experimental că unele reacții, care sunt unimoleculare pe un interval larg de presiuni, devin bimoleculare la presiuni foarte joase.

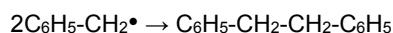
*Exemplu de reacție unimoleculară.* Vom descrie descompunerea termică a toluenului (M. Szwarc, 1947). S-au făcut măsurători de viteze de reacție într-un dispozitiv experimental cu curgere continuă la 680-850° și la presiuni de 2-15 mm col. Hg. Inițial se rupe legătura C-H a grupei metil, care este legătura cea mai slabă din moleculă:



Atomul  $\text{H}\cdot$  liber dă naștere următoarelor reacții rapide:



Din cantitățile de hidrogen și de metan ce se degajă, se deduce cantitatea de radical benzil formată. Radicalul benzil, stabilizat prin rezonanță (v. p. 139), nu suferă decât o singură reacție, aceea prin care se formează dibenzil, ce de asemenea poate servi la evaluarea cantității de radical formată:



Experiențele făcute au arătat că reacția decurge omogen în fază gazoasă, cu o cinetică de ordinul I și următoarea ecuație Arrhenius:

$$k = 2 \cdot 10^{13} \cdot e^{-77500/RT}$$

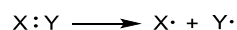
Factorul  $2 \cdot 10^{13}$  corespunde valorii prevăzute de teorie pentru  $Z$  din ecuația lui Arrhenius ( $P$  fiind egal cu unitatea: v. ecuația 14, p. 171). Energia de activare  $E = 77,5$  kcal/mol, într-o reacție unimoleculară endotermă ca aceasta, nu poate fi mai mică decât energia de disociere a legăturii C-H și, în fapt, este egală cu aceasta (v. tab. 17, p. 140), după cum s-a stabilit și prin măsurători făcute prin alte metode.

#### 4. TEORIA ELECTRONICĂ A REACȚIILOR ORGANICE

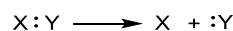
O reacție chimică nu este altceva decât o redistribuire a electronilor de valență între atomii moleculelor sau ionilor ce iau parte la reacție. *Redistribuirea electronilor, în cursul reacției, are loc astfel încât aranjarea lor inițială să fie cât mai puțin modificată. În regulă generală, transformările chimice în care au loc modificări mai adânci ale distribuției electronilor nu sunt procese unitare, ci succesiuni de reacții elementare, decurgând fiecare în conformitate cu principiul de mai sus al modificării minime a distribuției electronilor.* Este o preocupare importantă și de mare interes practic, a chimiei organice, de a lămuri mersul reacțiilor chimice, din acest punct de vedere.

Reacțiile chimice se clasifică după diferitele posibilități de redistribuire ale electronilor. Se disting, în primul rând, *reacții de transfer de electroni* și *reacții în care se modifică covalențe*. Din prima clasă fac parte reacții între atomi sau radicali, ducând la formarea unei electrovalențe (de ex.  $\text{Na} + \text{Cl}$ ) sau reacții de oxido-reducere prin transfer de electroni (de ex.  $\text{Fe}^{3+} + \text{SnCl}_2$ ). Reacțiile din această clasă au, în general, energii de activare foarte mici și, de aceea, au viteze foarte mari, sunt practic instantanee.

Reacțiile în care se modifică covalențe sunt, la rândul lor, de două feluri. O legătură de doi electroni se poate rupe *homolitic*, fiecare fragment (atom sau radical) păstrând unul din electroni:



sau *heterolitic*, ceea ce duce la două fragmente (molecule sau ioni), unul posedând o pereche de electroni neparticipanți, celălalt deficient în electroni:



Termenii reacție homolitică, respectiv reacție heterolitică se aplică atât desfacerii cât și refacerii legăturilor covalente (adică și reacțiilor inverse celor formulate mai sus). Formarea unei

legături covalente prin îmbinarea unor atomi sau radicali liberi se numește *coligare*; combinarea unui donator de electroni (moleculă sau ion posedând o pereche de electroni neparticipanți) cu un acceptor de electroni (particulă deficientă în electroni) se numește *coordinare*.

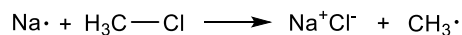
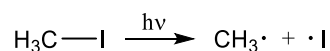
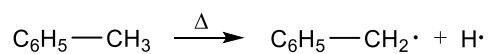
Reacțiile homolitice au loc atât în fază gazoasă cât și în soluție, de obicei în dizolvanți nepolari. Multe reacții între gaze decurg numai aparent în fază omogenă gazoasă; ele au loc în realitate pe suprafața peretelui vasului și seamănă mai degrabă cu catalize heterogene. Mersul heterogen al reacției poate fi ușor constatat fie variind raportul dintre volumul și suprafața vasului de reacție (de ex. prin introducerea de cioburi de sticlă etc.), fie modificând natura chimică a peretelui; în ambele cazuri se observă o variație, uneori mare, a vitezei de reacție.

Reacțiile heterolitice au loc practic numai în fază lichidă, de preferință în dizolvanți polari, care favorizează formarea și stabilitatea ionilor. Un mare număr de reacții heterolitice decurg prin mecanismul stării de tranziție (care se întâlnește și la reacțiile radicalice). Nu trebuie uitate în sfârșit reacțiile catalitice (cataliza omogenă și heterogenă).

Vom examina sumar, în cele ce urmează, caracteristicile acestor *mecanisme de reacție*, spre a putea încadra mai târziu, în una sau alta din aceste categorii, reacțiile substanțelor care vor fi descrise.

**Reacții homolitice.** Atomii și radicalii liberi conțin un orbital ocupat parțial cu un singur electron (electron impar, simbolizat cu un punct în formule); de aceea sunt extrem de reactivi. Orice proces homolitic comportă o *reacție inițială*, în care iau naștere atomi sau radicali liberi, urmată de o *reacție de stabilizare* (sau mai multe) în care aceste particule se transformă în substanțe stabile.

Sunt trei tipuri mai importante de reacții în care iau naștere atomi sau radicali liberi: *descompuneri termice* sau *pirolize*, *descompuneri fotochimice* sau *fotolize* și *ruperi de covalențe prin transfer de electroni*, de ex.:



Reacțiile în care are loc ruperea unei covalențe sunt endoterme. După cum s-a mai spus, reacțiile homolitice au loc de preferință în fază gazoasă sau în dizolvanți neionizați. Descompunerile fotochimice se produc atunci când molecula absoarbe o cantă de lumină de energie egală sau superioară energiei de legătură a covalenței care se rupe. O cantă de lumină absorbită rupe o singură legătură (randament cuantic = 1). La moleculele biatomice, ruperea moleculei în atomi are loc numai atunci când absorbția are loc în regiunea continuă a spectrului de absorbție a moleculei (v. p. 96).

Descompunerile termice decurgând în fază omogenă gazoasă și ducând la radicali liberi au cinetică unimoleculară (se cunosc și descompuneri termice decurgând prin alte mecanisme).

Energia de activare a reacțiilor de acest fel trebuie să fie cel puțin egală cu energia de disociere a legăturii care se rupe.

Se formează radicali liberi prin transfer de electroni în multe reacții la care participă metale; acestea trec în ionii lor, cedând electroni substanței organice. De asemenea se pot forma radicali liberi în procese chimice având loc la electrozi.

M. Polanyi și colaboratorii săi (1930) au studiat cantitativ formarea de radicali liberi din compuși halogenați organici și sodiu metallic, în fază gazoasă, la presiuni de cîțiva mm col. Hg și la temperaturi de 200-300°.

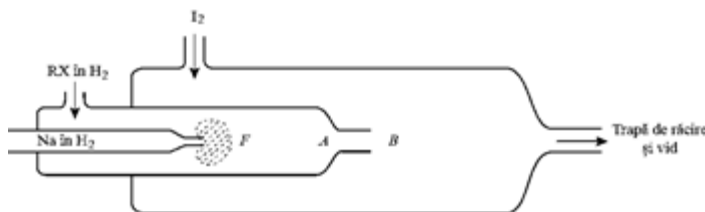
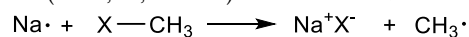


Fig. 45. Schema dispozitivului experimental pentru reacția halogenurilor organice cu vapori de sodiu în fază gazoasă ("flăcări de mare diluție").

Vaporii de sodiu (antrenați de un gaz inert) pătrund într-un tub în care vin în contact cu compusul halogenat (fig. 45). Zona de reacție *F* ("flăcări de mare diluție") devine vizibilă prin luminare cu o lampă de vapori de sodiu, ce emite linia D absorbită de vaporii de sodiu. Din extinderea zonei *F* se determină viteza de reacție (constanta de viteză *k*) și din aceasta "randamentul ciocnirilor" (adică raportul dintre numărul de molecule ce reacționează și numărul de molecule ce se ciocnesc, ambele pe centimetru cub și secundă).

În reacțiile halogenurilor de metil ( $X = F, Cl, Br$  sau  $I$ ) se formează radicali liberi metil, conform ecuației chimice:



Radicalii liberi formați din clorură de metil au fost identificați prin reacția cu vaporii de iod din tubul exterior, *B*, cu care se combină dând iodură de metil,  $CH_3I$ . În mod similar a fost dovedită și formarea radicalilor etil  $C_2H_5\cdot$  și fenil,  $C_6H_5\cdot$ , din compușii halogenați respectivi.

Din tabela 20 se vede că energiile de activare scad în ordinea  $CH_3F > CH_3Cl > CH_3Br > CH_3I$ , paralel cu energiile de legătură. La  $CH_3I$ , unde energia de legătură C-I este mică, aproape fiecare ciocnire este eficace.

Tabela 20

X	Energia de activare a reacției $Na\cdot + X-CH_3 \longrightarrow Na^+X^- + CH_3\cdot$ (kcal/mol)	O ciocnire eficace la:	Energia legăturii C-X kcal/mol
F	>25,0	>10 <sup>7</sup> ciocniri	-116
Cl	9,7	5000	-78
Br	5,0	25	-68
I	2,5	<2	-51

Reacția are loc după mecanismul stării de tranziție. Figura 46 prezintă principalele etape ale reacției: *a*. atomul Na se apropie de atomul Cl al moleculei  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; *b*. În starea de tranziție, atomul Cl, care s-a depărtat de C, își mărește brusc volumul, în urma primirii unui electron de la atomul Na, al cărui volum se micșorează; *c*. perechea de ioni  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  se depărtează de radicalul liber  $\text{CH}_3\cdot$ , pentru care nu mai are nici o atracție.

Curba 1 (de tipul curbelor Morse, p. 68) reprezintă variația energiei legăturii C-Cl în funcție de distanța interatomică. Curba 2 reprezintă energia de respingere între radicalul  $\text{CH}_3\cdot$  și  $\text{Cl}^-$  care descrește monoton cu distanța. Când atomul Na este încă departe,

energia și lungimea legăturii C-Cl sunt acelea reprezentate prin punctul *a*. Pe măsură ce se apropie Na, distanța C-Cl se lungește absorbând energie (porțiunea *ab* de pe curba 1). Energia este furnizată de atracția dintre Na și Cl și de transferul electronului. În punctul *b*, care reprezintă starea de tranziție, legătura C-Cl a absorbit maximum de energie ce poate primi. Această energie este egală cu energia de activare *E* și este mult mai mică decât energia de disociere a legăturii C-Cl. Dincolo de punctul *b*, energia sistemului descrește.

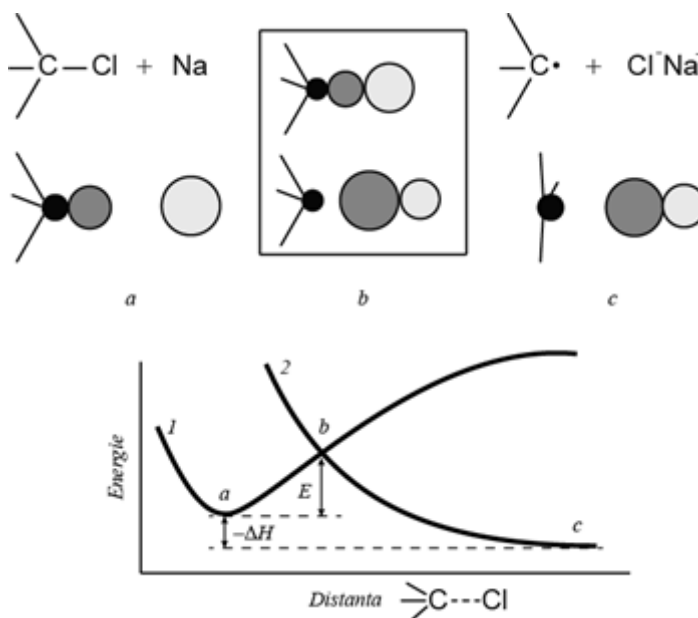
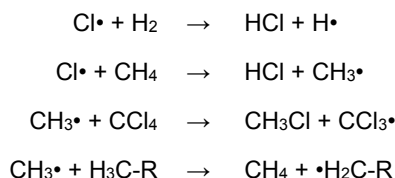


Fig. 46. Reacția dintre un compus halogenat  $\text{R}_3\text{C}-\text{Cl}$  și un atom liber de Na, în fază gazoasă;  
*E* = energia de activare;  $-\Delta H$  = căldura de reacție

**Reacții de stabilizare.** Radicalii liberi fiind extrem de reactivi au o viață foarte scurtă. Ei tind să se stabilizeze fie prin combinare doi câte doi, fie prin reacții cu alte substanțe prezente (v. cap. “Radicali liberi”). Aici ne vom opri numai asupra reacțiilor de deslocuire, în care un atom sau radical liber extrage un atom dintr-o moleculă stabilă, transformând-o pe aceasta din urmă într-un atom sau radical liber nou:

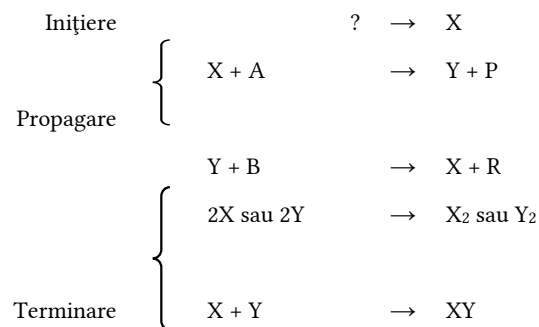


Reacțiile de acest tip decurg prin mecanismul stării de tranziție (p. 123), cu energii de activare mici (0-5 kcal/mol); în consecință vitezele de reacție sunt foarte mari.

**Reacții în lanțuite.** În fiecare din reacțiile radicalilor liberi, formulate mai sus, iau naștere, după cum se vede, în afară de un produs stabil de reacție, un nou radical liber. Acesta, la rândul lui, poate da naștere unei reacții de deslocuire, din care rezultă, alături de o moleculă stabilă, un nou radical liber etc. În modul acesta, starea de radical se continuă printr-un mare număr de reacții,

se produce o *reacție înlănțuită* (M. Bodenstein, W. Nernst, N. N. Semionov, 1913-1927).

Reacțiile înlănțuite au unele proprietăți caracteristice, prin care se deosebesc mult de celelalte tipuri de reacții și care pot servi la recunoașterea lor. În termeni generali, o reacție înlănțuită poate fi astfel formulată:



în care A și B sunt materiile prime, P și R produșii de reacție, iar X și Y radicalii sau atomii liberi ce asigură propagarea lanțului.

Reacția inițială este o reacție endotermă. Ea se produce rar și necesită un aport de energie cinetică sau radiantă exterioară. Reacțiile de propagare sunt exoterme și decurg cu energie de activare zero sau foarte mică.

Drept reacție de inițiere poate servi oricare din reacțiile menționate mai sus, în care ia naștere un atom sau un radical liber. Dacă, de ex. (folosind tehnica flăcărilor de mare diluție, p. 127), se introduc vapori de sodiu metalic într-un amestec de metan și clor, se formează acid clorhidric și clormetan și anume fiecare atom Na introdus dă naștere mai multor mii de molecule HCl și CH<sub>3</sub>Cl.

Se poate de asemenea iniția o reacție înlănțuită amestecând în materia primă o substanță străină care se descompune în radicali liberi la o temperatură mai joasă decât ea. Astfel *n*-butanul gazos se descompune la cca. 750°, formând radicali liberi, care se stabilizează în diferite moduri. Dacă i se adaugă mici cantități de dimetil-mercur, Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, descompunerea începe pe la 525°, o temperatură la care *n*-butanul pur, în condițiile de reacție respective, este perfect stabil. Dimetil-mercurul se descompune, pe la 500°, în mercur și radicali metil. Fiecare moleculă de dimetil-mercur provoacă descompunerea a cca. 20 molecule de *n*-butan. Este evident că radicalii metil formați prin descompunerea dimetil-mercurului inițiază o reacție înlănțuită a *n*-butanului. Dimetil-mercurul este, așadar, un *promotor* de reacție înlănțuită. Inițierea prin promotori este modul cel mai frecvent de a declanșa reacții înlănțuite în practică. Se folosesc mult, mai ales pentru reacții având loc în fază lichidă, promotori care se descompun în radicali liberi la temperaturi relativ joase (sub 100°), de ex. peroxizi de acil sau azo-derivați alifatici. Promotorii nu sunt catalizatori, căci nu apar neschimbați după terminarea reacției, ci se consumă în reacție. Ei se consumă însă în proporție nestoechiometrică și foarte mică, în raport cu substanța primă.

Lumina poate de asemenea iniția reacții înlănțuite, însă numai dacă lungimea de undă este

suficient de mică pentru ca o cantă absorbită de una din substanțele prezente să genereze radicali sau atomi liberi.

Surprinzător la prima vedere este faptul că o singură reacție de inițiere, de ex. în reacțiile fotochimice o singură cantă de lumină absorbită, declanșează transformarea a multor zeci, mii sau sute de mii de molecule de substanță primă (randament cuantic mare). O cantă de lumină absorbită poate provoca formarea a patru milioane de molecule HCl, din H<sub>2</sub> și Cl<sub>2</sub> dacă pereții vasului au fost saturați cu HCl, făcând astfel imposibilă întreruperea lanțurilor de reacție prin adsorbție de atomi liberi pe peretele vasului. În reacțiile înlănțuite inițiate de promotori, lungimea lanțurilor de reacții poate fi evaluată din proporția de promotor adăugat și randamentul global al reacției. Numărul reacțiilor de propagare (lungimea lanțului de reacție) depinde de raportul dintre viteza reacției de inițiere și a reacției de întrerupere. Cu cât ultima este mai lentă, lanțul de reacții este mai lung și sunt necesare mai puține reacții de inițiere pentru a transforma toată substanța primă.

Reacțiile de terminare ale unui lanț de reacții sunt reacții în care starea de radical sau de atom liber dispare. Aceasta se poate întâmpla prin combinarea a doi radicali sau atomi liberi între ei (în fază gazoasă sau pe peretele vasului, v. p. 373) sau prin *inhibitori*. Aceștia sunt substanțe care se combină cu atomii sau radicalii liberi, dând molecule inerte sau radicali liberi stabiliizați prin conjugare, incapabili de a propaga un lanț de reacții. Uneori acționează ca inhibitori unele impurități întâmplătoare (chiar în cantități nedecelabile analitic). Astfel se explică marea sensibilitate la impurități și caracterul aparent imprevizibil al reacțiilor înlănțuite.

Se utilizează adesea inhibitori pentru a opri unele reacții nedorite (v. “Autoxidarea alchenelor”, “Polimerizarea alchenelor”). În reacțiile de clorurare (v. acolo) urmele de O<sub>2</sub> (aer) pot întârzia mult și uneori chiar opri reacția. Oxidul de azot, posedând el însuși un număr impar de electroni, captează radicalii liberi, dând nitrozo-derivați ( $R\cdot + NO \rightarrow R-NO$ ). Inhibitorii captează de obicei chiar radicalii proveniți din reacția de inițiere sau primii radicali ai lanțului. Prin aceasta reacțiile de propagare sunt suprimate. Dacă, precum este de obicei cazul, numărul reacțiilor de inițiere în unitatea de timp este foarte mic, este suficientă o cantitate mică de inhibitor pentru a opri aparent reacția. În realitate are loc o reacție imperceptibilă în care se consumă inhibitorul, în momentul când inhibitorul este consumat, reacția înlănțuită începe cu viteza ei normală. Timpul în care, în aparență, reacția nu are loc se numește *perioadă de inducție*.

Apariția unei perioade de inducție, sensibilitatea la promotori și inhibitori, precum și acțiunea promotoare a luminii sunt criterii sigure pentru mecanismul înlănțuit al reacției.

Din punct de vedere cinetic, reacțiile înlănțuite pot fi tratate ca o succesiune de reacții (p. 164), ajungându-se la expresii relativ simple. În multe reacții înlănțuite (în reacțiile în care radicalii propagatori de lanțuri dispar prin reacții bimoleculare) viteza globală de reacție este funcție de rădăcina pătrată a vitezei reacției de inițiere. În multe reacții fotochimice, viteza globală de reacție este proporțională cu rădăcina pătrată a intensității luminii absorbite.

Greu de studiat și de aceea puțin cunoscute sunt reacțiile de terminare, fiindcă produșii acestor reacții se formează, de obicei, în cantități prea mici pentru a putea fi determinați analitic alături de produșii reacțiilor de propagare. Se admite că aceste reacții decurg după una din reacțiile posibile de stabilizare ale radicalilor liberi (dimerizare, împreunare cu un alt radical sau disproporționare; v. cap. “Radicalii liberi”). De asemenea, și din motive similare, nu se cunoaște uneori, în amănunt, mecanismul reacțiilor de inițiere, dar, fără îndoială, în acesta etapă a procesului se formează întotdeauna un atom sau un radical liber.

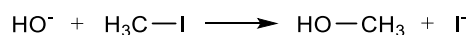
În afară de reacțiile înlănțuite cu mecanism radicalic discutate aici, sunt posibile, dar mult mai rare, și reacții înlănțuite, ionice (v. “Polimerizarea alchenelor” și “Alchilarea alcanilor cu alchene”).

**Reacții heterolitice. Reactanți nucleofili și electrofili.** Dacă prin R se reprezintă un radical organic, iar prin X și Y atomi sau grupe monovalente ce pot fi legate de R (de ex. halogeni, OH, NH<sub>2</sub>, H etc.), se pot formula două mecanisme diferite pentru reacțiile de substituție:

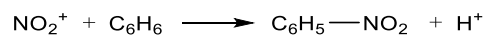


În prima dintre aceste reacții, reactantul Y: posedă o pereche de electroni neparticipanți, datorită cărora are afinitate pentru nucleul unui atom sărac în electroni. Dacă legătura R-X este astfel polarizată încât X este bogat în electroni iar R sărac în electroni, Y: formează o nouă legătură cu R, iar X se elimină cu toți electronii săi. Reactantul Y: se numește un *reactant nucleofil*; reacția aceasta este o *substituție nucleofilă* (simbol SN). Cea de-a doua reacție, în care Y are afinitate pentru o pereche de electroni și este deci un *reactant electrofil*, se numește o *substituție electrofilă* (simbol SE) (Lapworth, Robinson, Ingold, 1925-1933).

Ambele aceste tipuri de reacții sunt frecvente printre reacțiile de substituție având loc în soluție. Substituțiile nucleofile sunt caracteristice pentru compușii alifatici saturați. Ca exemplu, fie menționată hidroliza alcalină a unui compus halogenat simplu, iodmetanul:



Substituțiile electrofile sunt obișnuite în clasa compușilor aromatici, de ex.:



Mersul reacției după unul sau celălalt din aceste mecanisme depinde în primul rând de natura reactantului organic R-X. În molecula iodmetanului, polarizarea legăturii C-I (cu C pozitiv și I negativ; v. p. 37) creează un centru sărac în electroni, electrofil la C. Atomul C poate deci reacționa cu un reactant nucleofil, cum este HO<sup>-</sup>. În molecula benzenului se creează (printr-o deplasare de electroni după cum se va arăta în alt loc) un centru bogat în electroni, deci nucleofil, la un atom C; acesta reacționează cu un reactant electrofil, cum este ionul pozitiv de nitroniu.

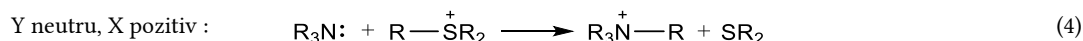
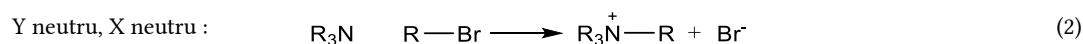
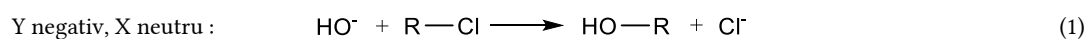
În locul termenilor nucleofil și electrofil, mai generali, s-au utilizat, în epoca inițială a teoriei electronice, și termenii *anionoid* și *cationoid*, din cauză că reactanții nucleofili sunt adesea anioni,



iar cei electrofili cationi. Sarcina electrică nu este însă esențială pentru caracterul nucleofil sau electrofil al unui reactant Y. Astfel, în afară de anioni ca  $\text{HO}^-$ ,  $\text{RO}^-$  și  $\text{RS}^-$  (în care  $\text{R} = \text{H}$ , alchil, aril sau acil),  $\text{Hlg}^-$ ,  $\text{NC}^-$ ,  $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ , mai sunt reactanți nucleofili moleculele neutre cu electroni neparticipanți, ca  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ , apoi moleculele cu duble legături  $\text{C}=\text{C}$  și agenții reducători care pot ceda electroni, ca  $\text{Na}$  sau  $\text{Fe}^{2+}$  (despre reactanții electrofili v. p. 195).

În reacțiile nucleofile, grupele deslocuite, X, sunt grupe capabile de a forma anioni,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HO}^-$  sau molecule cu electroni neparticipanți (donoare de electroni; bazice), ca  $:\text{NH}_2\text{R}$ ,  $:\text{NHR}_2$ ,  $:\text{NR}_3$ ,  $:\text{OH}_2$ ,  $:\text{OHR}$ ,  $:\text{OR}_2$ ,  $:\text{SR}_2$  etc.

În substituția nucleofilă, reactantul Y poate fi negativ sau neutru (cu condiția să aibă o pereche de electroni neparticipanți), iar grupa deslocuibilă X poate să fie neutră sau pozitivă. Sunt deci posibile patru cazuri, ilustrate prin următoarele exemple:



Aceste ecuații reprezintă: (1) hidroliza unei halogenuri de alchil; (2) formarea unei sări de amoniu, dintr-o amină și o halogenură de alchil; (3) descompunerea termică a unei sări cuaternare de amoniu; (4) formarea unei sări cuaternare de amoniu, dintr-o amină terțiară și o sare de sulfoniu.

**Substituția nucleofilă. Dualismul mecanismului de reacție.** Cercetarea cinetică a unui număr mare de reacții de substituție nucleofilă a dus la concluzia că sunt posibile *două mecanisme diferite* ale acestor reacții (C. K. Ingold, 1928). Ca exemplu vom considera reacțiile de hidroliză în soluție bazică ale compuşilor halogenați,  $\text{RX}$ .

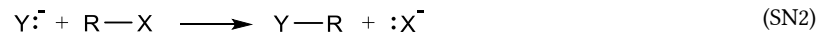
Vom considera întâi hidroliza în soluție apoasă sau etanolic-apoasă a iodurii de metil, formulată mai sus (p. 184). Măsurătorile cinetice au arătat că viteza de reacție este dependentă atât de concentrația compusului halogenat, cât și de concentrația ionilor hidroxil. Reacția este de ordinul I față de fiecare dintre reactanți și deci de ordinul II, în ansamblu:

$$v = k_2[\text{CH}_3\text{I}][\text{HO}^-]$$

La hidroliza similară a clorurii de butil terțiar (formulată la p. 132), măsurătorile cinetice au arătat că viteza de reacție este dependentă de concentrația compusului halogenat, dar independentă de concentrația ionilor hidroxil; reacția este de ordinul I și are loc cu aceeași viteză în soluție bazică, neutră sau acidă. În această reacție, ionul hidroxil nu ia deci parte la reacția elementară, determinantă de viteză (v. p. 117). Expresia cinetică va fi deci:

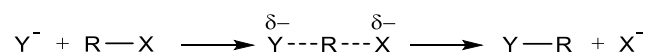
$$v = k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

Reacțiile aparținând primului tip de mai sus sunt *substituții nucleofile bimoleculare* (SN2):



(Reactantul nucleofil  $Y^-$  și grupa deplasată  $X^-$  sunt formulate, pentru mai multă claritate, sub formă de anioni, dar, după cele spuse mai sus, acest rol îl pot juca și molecule neutre, de ex.  $R_3N:$ ).

Forța motoare a unei asemenea reacții este afinitatea nucleofilă a reactantului  $Y$  pentru atomul de carbon electrophil din  $R$ . Energia de formare a legăturii noi,  $Y-C$ , ce ia naștere, este utilizată la ruperea legăturii  $C-X$ . În cursul reacției, orbitalul legăturii ce se desface se ocupă progresiv cu electronii reactantului nucleofil, așa că nu există, în nici un moment, un orbital neocupat. Reacțiile de acest tip decurg prin mecanismul stării de tranziție, descris înainte (p. 123; v. și fig. 46, p. 181):

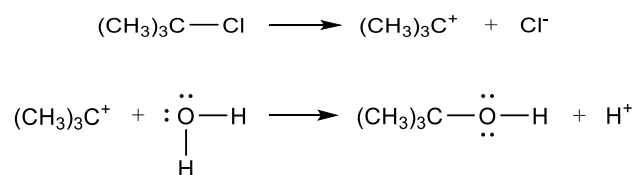


Cinetica este firește de ordinul II.

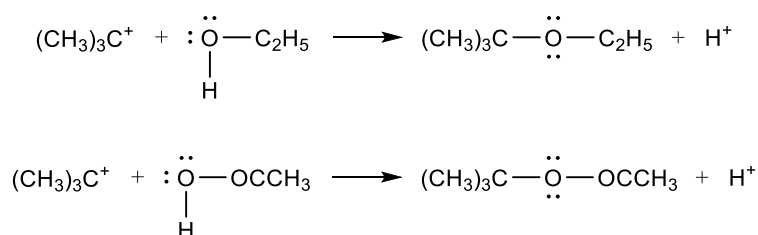
Al doilea tip de mecanism menționat a fost numit o *substituție nucleofilă unimoleculară* (SN1), fiindcă, în acest caz, la reacția elementară determinantă de viteză participă numai unul dintre reactanți. Cinetica este de ordinul I. Reacția lentă, determinantă de viteză, este ionizarea reactantului organic  $RX$ . Ionul pozitiv  $R^+$  format, numit *carbocation*, se combină apoi cu al doilea reactant  $Y$ , într-o reacție rapidă, ce nu poate fi decelată prin măsurători cinetice:



Se cunosc numeroase exemple de reacții de ambele tipuri. Când  $R$  este un alchil primar (de ex.  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ), este favorizat mecanismul SN2, când  $R$  este un alchil terțiar, este favorizat mecanismul SN1. În majoritatea reacțiilor cu mecanism SN1, reactantul  $Y$  este însuși dizolvantul. Asemenea reacții se numesc *solvolize*, de ex.:



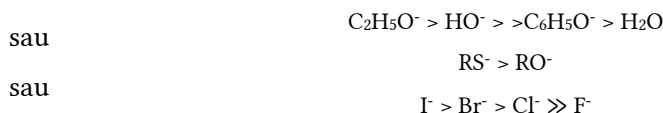
În mod similar, dacă în loc de apă dizolvantul este un alcool, se obține ca produs de reacție un eter (alcooliză); cu un acid carboxilic se obține un ester (acidoliză):



Dirijarea reacției pe calea SN2 sau SN1 este hotărâtă, în primul rînd, de natura radicalului R, după cum se va arăta în alt loc (v. p. 429); mai influențează alegerea mecanismului: natura reactantului Y, a grupei deplasate X și a dizolvantului.

**Mecanismul SN2.** 1. Forța motoare în reacțiile cu mecanism SN2 fiind *formarea* noii legături între reactantul nucleofil, Y, și un atom C, viteza de reacție depinde de *capacitatea nucleofilă* sau *nucleofilicitatea* lui Y.

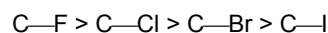
Nucleofilicitatea variază, în general, paralel cu bazicitatea, de ex. în serii de compuși similari, în ordinea următoare:



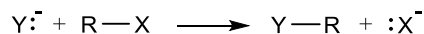
Nucleofilicitatea și bazicitatea nu sunt însă proprietăți identice ale reactanților. Astfel ionii de fenoxid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ , și ionii de brom,  $\text{Br}^-$ , sunt aproximativ la fel de nucleofili, dar primul este mult mai bazic. De fapt nucleofilicitatea este afinitatea reactantului Y pentru carbon, iar bazicitatea, pentru hidrogen (v. și p. 201). Afară de aceasta, nucleofilicitatea este o noțiune bazată pe considerații cinetice, iar bazicitatea pe considerații termodinamice.

Ionul  $\text{HO}^-$  fiind mult mai nucleofil decât  $\text{H}_2\text{O}$ , viteza unei reacții cu mecanism SN2, decurgând într-o soluție apoasă de hidroxid alcalin, va fi proporțională cu concentrația ionului  $\text{HO}^-$ , iar reacția directă cu molecula  $\text{H}_2\text{O}$  va fi, în cazul acesta, neglijabilă.

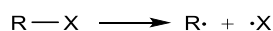
2. Simultan cu formarea unei legături C-Y, se rupe o legătură C-X. Viteza de reacție va fi cu atât mai mare cu cât energia de disociere a legăturii C-X este mai mică. După cum s-a arătat în alt loc (p. 140), energiile de disociere ale legăturilor C-X scad în ordinea:



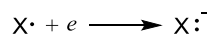
Pe de altă parte, viteza de reacție va fi cu atât mai mare cu cât afinitatea pentru electroni a grupei X este mai mare. Pentru a facilita explicația ne vom imagina o reacție cu mecanism SN2:



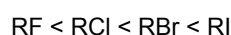
descompusă în două proccsc parțiale consecutive; ruperea legăturii R-X, determinată de energia de disociere a acestei legături:



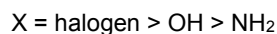
și transferul unui electron de la R<sup>•</sup> la X<sup>•</sup>:



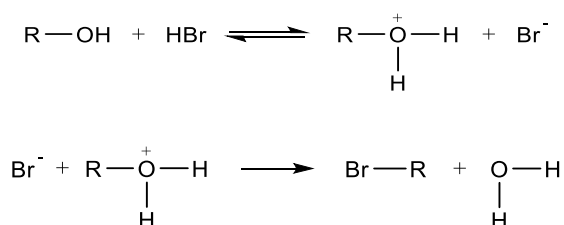
determinat de afinitatea pentru electroni (sau electronegativitatea) a grupei X. În seria halogenilor, afinitatea pentru electroni descrește în ordinea F > Cl > Br > I. În același sens descreșc și energiile de legătură ale legăturilor C-X. Acest efect din urmă predomină însă. De aceea, în seria halogenurilor de alchil, vitezele reacțiilor cu mecanism SN2, efectuate în condiții identice, cresc în ordinea:



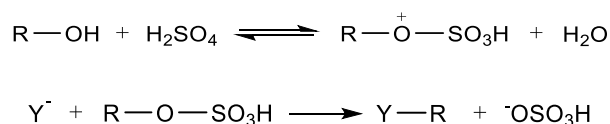
Afinitatea pentru electroni variază mult cu natura atomului X; ea descrește foarte mult în seria:



Se înțelege astfel pentru ce în reacții cu mecanism SN2 halogenii se deslocaiesc ușor, grupa OH greu și grupa NH<sub>2</sub> foarte greu. De fapt grupa OH nu se elimină niciodată ca ion HO<sup>-</sup>. Eliminarea unei grupe OH are loc numai în mediu puternic acid în care, prin acceptarea unui proton, oxigenul capătă o sarcină pozitivă (ceea ce mărește mult afinitatea sa pentru electroni) de ex.:

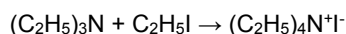


Prin înlocuirea atomului II, de la grupa OH, cu radicalul unui acid tare (esterificare), ruperea legăturii C-O este, de asemenea, mult facilitată:



Legătura C-N nu poate fi ruptă, în reacții cu mecanism SN2, decât numai când poartă o sarcină pozitivă, cum este cazul în sărurile cuaternare de amoniu, R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (v. "Degradarea sărurilor cuaternare de amoniu").

**3. Influența dizolvantului.** Schimbarea dizolvantului poate modifica mult viteza unei reacții SN2. Un exemplu este formarea sărurilor cuaternare de amoniu, prin reacție bimoleculară între o amină terțiară și o halogenură de alchil:



Viteza de reacție variază în modul următor, în diverși dizolvanți:

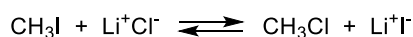
Dizolvanț :	Hexan	Benzen	Etanol	Acetonă	Alcool benzilic	Formamidă
$k_2$ (la 100°):	0,00018	0,0058	0,037	0,061	0,13	0,72
$\epsilon$ :	1,88	2,2	26	21	13	109

Viteza de reacție este de 30 de ori mai mare în benzen, de 200 ori mai mare în etanol și de 750 ori mai mare în alcool benzilic (N. A. Menșutkin, 1890) și de 4000 ori mai mare în formamidă, decât în hexan. După cum se vede, viteza de reacție crește paralel, dar nicidecum proporțional, cu constanta dielectrică,  $\epsilon$ , a dizolvanțului. Nu constanta dielectrică, ci puterea de solvatare a dizolvanțului (v. p. 192) influențează viteza de reacție.

Dizolvanțul accelerează sau încetinește reacția prin influența pe care o exercită asupra stării de tranziție (Hughes și Ingold). Se disting trei cazuri:

*a.* în starea de tranziție apar sarcini ce nu existau în substanțele inițiale (exemplu: reacția lui Menșutkin); *b.* în starea de tranziție sunt în curs de dispariție sarcini (exemplu: reacția 3, p. 185); *c.* în starea de tranziție sarcina este difuzată între două centre diferite (exemplu: reacția SN2 formulată la p. 186). Un dizolvanț cu putere de solvatare mare facilitează apariția de sarcini (accelerează reacțiile de tip *a*); inhibă dispariția de sarcini (întârzie reacțiile de tip *b*) și inhibă dar slab difuzarea sarcinii între două centre (întârzie slab reacțiile de tip *c*).

La următoarea reacție au fost observate variații enorme de viteză, în funcție de natura dizolvanțului:

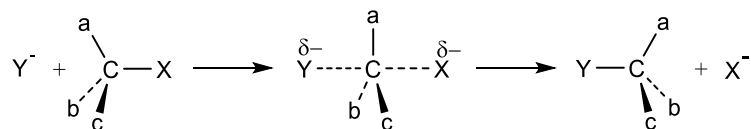


Dizolvanț:	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> NCHO	CH <sub>3</sub> NHCHO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCOCH <sub>3</sub>
Viteză relativă:	1	12	45	1,2 • 10 <sup>6</sup>	1,6 • 10 <sup>6</sup>	7,4 • 10 <sup>6</sup>

Deosebirea mare între primii trei dizolvanți și ultimii trei se datorește acțiunii diferite a celor două clase de dizolvanți în solvatarea anionilor Cl<sup>-</sup> (v. mai departe p. 191).

4. *Efecte saline.* Adăugarea, în mediul de reacție, a unui electrolit tare (o sare neutră) produce o modificare a vitezei de reacție asemănătoare celei observate la folosirea dizolvanților cu putere de solvatare mare. Potrivit teoriei electrolitilor tari (Debye-Hückel) fiecare ion din soluție se înconjoară cu o atmosferă de ioni de semn contrar. De aceea, reacțiile în care se creează sarcini noi sunt accelerate de electrolitii tari (efecte saline sau efecte de tărie ionică). La fel accelerează electrolitii tari și reacțiile cu mecanism SN1.

5. *Efecte sterice.* Conform teoriei stării de tranziție, într-o reacție cu mecanism SN2, reactantul Y atacă molecula abcC-X, prin fața tetraedrului încadrată de substituenții a, b, c, și opusă vârfului X. În starea de tranziție, X și Y se află pe aceeași dreaptă și la distanțe aproximativ egale de C, iar cei trei substituenți a, b, c, sunt coplanari cu C:



În produsul de reacție, Y-Cabc, configurația atomului de carbon este inversată în raport cu configurația moleculei inițiale, abcC-X (inversie Walden).

În molecula inițială și în cea rezultată din reacție, atomul de carbon central este hibridizat  $sp^3$ ; în starea de tranziție, acest atom este hibridizat temporar  $sp^2$ . Orbitalul  $p$  rămas nehibridizat este orientat cu cei doi lobi ai săi perpendicular pe planul celorlalți trei orbitali și se întrepătrunde cu câte un orbital al grupe incidente și al grupe deplasate (v. fig. 47).

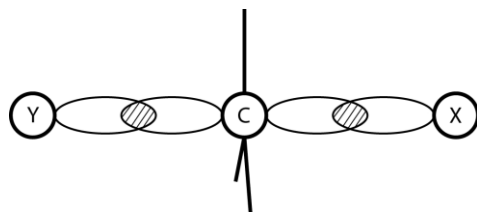


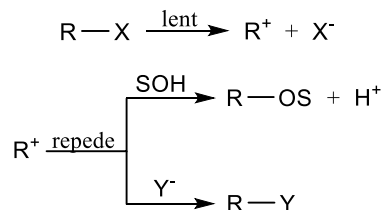
Fig. 47. Reprezentare, conform teoriei orbitalilor moleculari, a stării de tranziție într-o reacție de substituție nucleofilă bimoleculară (SN2).

Un alt efect steric adesea întâlnit în reacțiile cu mecanism SN2, anume un efect de întârziere a reacției, se produce atunci când substituenții din vecinătatea centrului de reacție, abc, sunt voluminoși și împiedică accesul liber al reactantului Y (împiedicare sterică). Ambele aceste efecte sterice vor fi discutate în vol. II.

**Mecanismul SN1.** Simpla constatare că o reacție are cinetică de ordinul I nu constituie o dovadă suficientă că mecanismul ei este SN1. O reacție bimoleculară între reactantul organic și dizolvant ar avea de asemenea cinetică de ordinul I (reacție pseudo-unimoleculară, p. 161). Sunt însă o serie de fapte ce nu pot fi explicate altfel decât printr-un mecanism de ionizare în etapa inițială, lentă, determinantă de viteză, a reacției.

1. Trebuie menționat întâi faptul că viteza de reacție a solvolizelor cu mecanism SN1 este independentă de natura, adică de nucleofilicitatea, și de concentrația reactanților Y din soluție. Astfel, viteza de reacție a hidrolizei bromurii de *terț*-butil nu variază cu concentrația ionilor  $\text{HO}^-$  (fiind aceeași în soluție bazică, neutră sau acidă). Viteza de reacție depinde în schimb, după cum se va arăta mai departe, de natura dizolvantului.

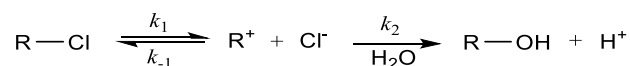
Carbocationul  $\text{R}^+$ , extrem de reactiv, odată format, reacționează cu orice moleculă nucleofilă cu care se ciocnește, firește în primul rând cu moleculele dizolvantului, prezente în concentrație mai mare (*solvoliză*), dar și cu alți reactanți din soluție, dacă aceștia sunt destul de nucleofili și în concentrație suficient de mare. O formulare generală a reacțiilor cu mecanism SN1 ar fi deci următoarea (în care dizolvantul SOH poate fi HOH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , etc):



Așa de ex., în solvolizele SN1 efectuate în prezență de ioni de azidă,  $\text{N}_3^-$ , se obțin și azide organice,  $\text{R}-\text{N}_3$ .

2. În reacțiile cu mecanism SN1, etapa lentă, determinantă de viteză, este ionizarea; reacția următoare, de stabilizare a carbocationului R<sup>+</sup>, fiind foarte rapidă, nu influențează viteza de reacție globală. Astfel, clorura de *tert*-butil, în soluție de acid formic (un dizolvant cu mare putere de ionizare) conținând o clorură de metal alcalin cu clor radioactiv, schimbă clorul printr-o reacție de ordinul I ( $k_1 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  la 15°). În acid formic conținând mici cantități de apă, clorura de *tert*-butil suferă solvoliză, cu cinetică de ordinul I. Viteza acestei reacții ( $k_1 = 3,7 \cdot 10^{-4}$ , independentă de concentrația apei) este practic egală cu viteza schimbului izotopic. În ambele cazuri, reacția elementară a cărei viteză se măsoară este ionizarea compusului halogenat.

3. *Efect cinetic al legii maselor.* Conform teoriei mecanismului SN1, carbocationul R<sup>+</sup> format poate reacționa cu orice reactant nucleofil din soluție, deci și cu ionul Cl<sup>-</sup> rezultat din reacția de ionizare. Se petrec deci trei reacții diferite, dintre care una este unimoleculară (constanta de viteză  $k_1$ ), iar celelalte două bimoleculare ( $k_2$  și  $k_{-1}$ ):



Pe măsură ce reacția progresează, concentrația ionului Cl<sup>-</sup> din soluție crește și reacția de recombinație a acestui ion cu R<sup>+</sup> devine mai importantă. Este deci de prevăzut că reacția se va încetini pe măsură ce avansează (viteza în fiecare moment, reprezentată prin ecuația diferențială de mai jos, va scădea progresiv):

$$-\frac{d[\text{RCl}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{RCl}]}{k_2 + k_{-1} [\text{Cl}^-]}$$

Această prevedere a teoriei se verifică la hidroliza clorurii de difenilmetil, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CHCl, în etanol-apă. O întârziere a reacției, mai pronunțată încă, se produce la adăugarea unui electrolit cu ion comun, de ex. LiCl sau NaCl. (Ionizarea clorurii RCl este retrogradată de ionul comun Cl<sup>-</sup>.) Adăugarea altor săruri, de ex. LiBr sau NaBr, produce dimpotrivă o creștere a vitezei de reacție, printr-un efect salin normal. Efectul cinetic al legii maselor nu numai compensează, dar și depășește efectul salin.

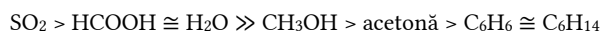
La hidroliza clorurii de *tert*-butil nu se observă efectul cinetic al legii maselor. Cationul (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup> este mult mai reactiv (mai puțin selectiv) decât cationul (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>+</sup> (stabilizat prin conjugare) și de aceea reacționează mai repede cu H<sub>2</sub>O decât cu Cl<sup>-</sup>. Cu alte cuvinte,  $k_{-1} [\text{Cl}^-] \ll k_2$  și deci termenul drept de la numitorul ecuației cinetice de mai sus este mic în raport cu  $k_2$ ; în consecință această ecuație se reduce la ecuația cinetică simplă de ordinul I ( $v = k_1 [\text{RCl}]$ ).

4. *Influența dizolvantului.* Ruperea unei legături covalente necesită întotdeauna un consum de energie. S-a calculat pentru reacția CH<sub>3</sub>Cl → CH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> un consum de cca. 220 kcal/mol, iar pentru reacția (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl → (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, cca. 150 kcal/mol. Aceste energii enorme presupun energii de activare de același ordin de mărime. Din acest motiv nu au loc reacții cu mecanism SN1 în fază gazoasă. În soluție, reacțiile de acest tip au loc la temperaturi joase și cu energii de activare mici ( $E = 20\text{-}25 \text{ kcal/mol}$ ). Este evident că dizolvantul joacă un rol esențial în reacțiile de solvoliză unimoleculară, intervenind direct în procesul de ionizare.

Dizolvanții care favorizează solvolizele SN1 sunt în general dizolvanți buni pentru electroliți. După cum se știe, cel mai bun dizolvant pentru electroliți este apa. Energia de rețea în cristalele ionice este de obicei foarte mare. Pentru a separa în ioni gazoși o cantitate de clorură de sodiu corespunzând formulei NaCl (58,5 g) este necesară o energie de 181 kcal. Cu toate acestea, clorura de sodiu se dizolvă în apă cu un efect caloric practic neînsemnat. Aceasta înseamnă că energia consumată pentru a detașa ioni Na<sup>+</sup> și Cl<sup>-</sup> din cristal este compensată aproape complet de energia degajată în interacțiunea ionilor cu moleculele dizolvantului. Un factor important în acest proces

este constanta dielectrică a dizolvantului. Conform legilor electrostaticii clasice, lucrul necesar pentru a separa două sarcini punctuale de semn contrar variază invers proporțional cu constanta dielectrică a mediului. Deși ionii nu sunt chiar sarcini punctuale, lucrul pentru a separa doi ioni de semn contrar în apă (constantă dielectrică 80) este aproximativ 1/80 din lucrul consumat pentru același proces în vid.

O constantă dielectrică mare, favorizând separarea ionilor, este o proprietate necesară, dar nu suficientă a unui bun dizolvant pentru săruri. Așa de ex., acidul cianhidric, deși are o constantă dielectrică foarte mare (116 la 20°), dizolvă numai puțin sărurile. Moleculele unui bun dizolvant pentru săruri au capacitatea de a lega ionii acestora prin forțe considerabile a căror natură nu este încă prea bine cunoscută. În general intervin aici atât forțe de natură electrostatică (forțe ioni-dipoli) cât și forțe mecanic-cuantice (forțe de dispersie). Aceste interacțiuni se cuprind sub denumirea de *puterea de solvatare pentru ioni* a dizolvantului. Combinată cu o constantă dielectrică mare, această proprietate determină o *putere mare de ionizare* a dizolvantului, în reacții cum este aceea ce stă la baza solvolizelor SN1 ( $RX \rightarrow R^+X^-$ ). În consecință, dizolvanții cu putere mare de solvatare favorizează (acelerează) reacțiile SN1. Din acest punct de vedere, principalii dizolvanți pot fi orânduți în succesiunea următoare:



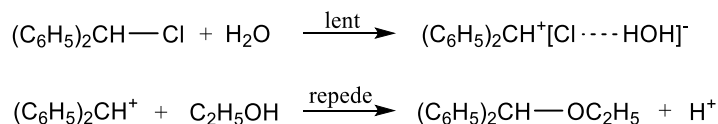
Este probabil că dizolvanții cu cea mai mare putere de solvatare favorizează ionizarea (disocierea) reactanților organici, RX, solvatând anionii,  $X^-$ , formați sau în curs de formare. *Dizolvanții protici* (apa, alcoolii, acizii) solvatează anionii prin formare de legături de hidrogen. Putere mare de solvatare pentru anioni au însă și unii *dizolvanți aprotici*, cu molecule deficiente în electroni ( $SO_2$ ). Cationii sunt solvatați de molecule posedând electroni neparticipanți, cum sunt apa, alcoolii, eterii și acizii. Aceștia acționează deci atât asupra anionilor cât și cationilor. O categorie de așa-numiți *dizolvanți aprotici dipolari* (Miller și Parker, 1961), printre care se numără acetona, nitrometanul, dimetilformamida și dimetilsulfoxidul, se disting prin aceea că nu solvatează sau solvatează slab anionii, în timp ce solvatează cationii (v. și p. 210).

Influența puterii de solvatare a unui dizolvant cu putere de ionizare mare, comparativ cu un dizolvant cu putere de ionizare mică, se poate vedea din variația vitezei unei reacții SN1, în amestecul a doi dizolvanți.

*Hidroliza clorurii de terț-butil în amestecuri etanol-apă (25°)*

Procente $H_2O$ în $C_2H_5OH$ :	10	20	30	40	50	60
Constanta de viteză, $k_1$	1,7	9,1	40	126	367	1300

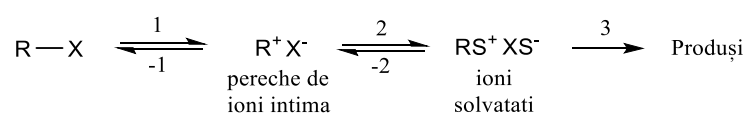
Este interesant *studiul produșilor* în reacții de acest fel. Alcooliza difenilclormetanului este o reacție cu cinetică de ordinul I, a cărei viteză nu variază prin adăugare de baze ( $C_2H_5O^-$ ); mecanismul de reacție este deci SN1, iar produsul de reacție este un eter  $(C_6H_5)_2CHOC_2H_5$ . Adaosul de apă (1-3%) produce o creștere sensibilă a vitezei de reacție (comparativ cu viteza în etanol pur); produsul de reacție rămâne însă același. Acțiunea accelerantă a apei se datorește puterii de solvatare mult mai mare a apei față de anion, decât a etanolului. Carbocationul difenilmetil, odată format, reacționează neselectiv cu etanolul prezent în mare exces (L. P. Hammett, 1937):



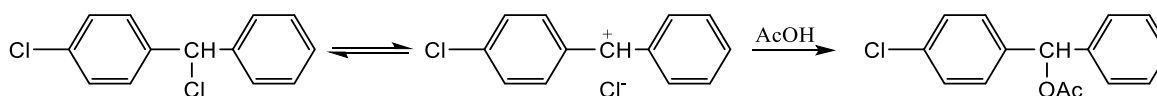


Comportarea aceasta a amestecurilor de etanol-apă este în contradicere aparentă cu solvoliza clorurii de *terț*-butil în acid formic, unde, după cum s-a arătat (p. 135), variația concentrației apei nu schimbă viteza de reacție. Deosebirea se datorește faptului că acidul formic este un dizolvant cu putere de ionizare mare (egală sau puțin mai mare decât a apei); adăugarea de apă este fără efect. Etanolul are o putere de ionizare mică și aceasta este modificată mult prin varierea concentrației apei.

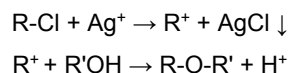
5. *Perechi de ioni în solvolizele SN1*. Studiul cinetic al efectelor saline în reacțiile solvolitice a dus la concluzia că etapa de ionizare decurge în (cel puțin) două etape consecutive. Prima etapă constă în transformarea covalenței R-X într-o electrovalență (reacția 1); cei doi ioni formați rămânând alipiți prin atracție electrostatică (“pereche de ioni intimă”), înconjurați de molecule de dizolvant (“într-o cușcă de dizolvant”). În etapa următoare (2) ionii formează legături slabe cu moleculele dizolvantului, se solvatează (S = dizolvantul). Reacția cu dizolvantul (3) duce la producția solvolizei (S. Winstein, 1951):



Important este faptul că ionii ce formează perechea de ioni intimă se pot recombina regenerând reactantul inițial (“revenire internă” sau “recombinare în cușcă de dizolvant”). Reacția aceasta (-1) este distinctă de recombinarea ionilor solvatați (reacția -2, urmată de -1), observată în anumite reacții reversibile (de ex. în efectul de ion comun discutat mai sus) (“revenire externă”). Revenirea internă se recunoaște în acele cazuri în care cationul R<sup>+</sup> suferă o modificare a structurii (transpoziție intramoleculară, v. acolo) sau a configurației (racemizare), înainte de a se recombina cu anionul. Astfel clorura de *p*-clordifenilmetil optic activă, în soluție de acid acetic, se racemizează de 30 de ori mai repede decât suferă acetoliză. Fără îndoială cationul (plan și deci optic inactiv) se combină mai repede cu ionul Cl<sup>-</sup> pe când se află încă în perechea de ioni, decât cu acidul acetic:

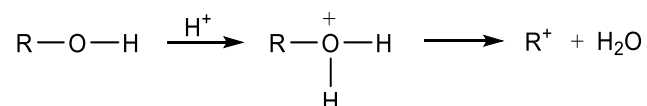


6. *Catalizatori electrofili*. Am văzut mai sus că mici adaosuri de apă pot accelera solvoliza unui compus halogenat în etanol, ca dizolvant, solvatând anionul mai puternic decât dizolvantul. O acțiune similară, dar mai pronunțată, exercită ionii de argint, care au o afinitate deosebită pentru ionii de halogen:



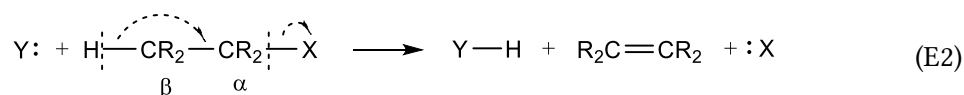
Acizii tari facilitează în mod similar detașarea grupei OH din alcooli (grupa OH neeliminându-se în mediu neutru sau bazic). Atunci când radicalul hidrocarbonat al alcoolului

poate da naștere unui carbocation stabil, reacția ia cursul:

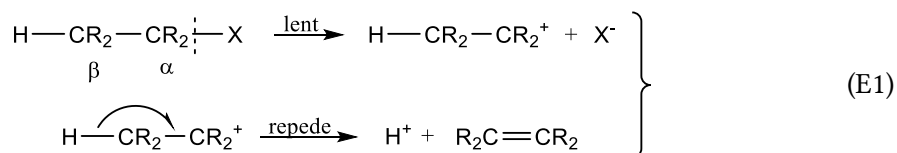


Unele halogenuri anorganice, deficiente în electroni la unul din atomii lor (“catalizatori electrofili” sau “acizi Lewis”), cum sunt clorura de aluminiu, fluorura de bor etc., dau naștere în mod similar unor carbocationi efemeri (sau unor perechi de ioni intime), în reacțiile lor cu halogenurile organice sau cu alcoolii. Acești catalizatori electrofili fiind sensibili față de apă, reacțiile de acest fel au loc numai în medii anhidre (exemple: sintezele de hidrocarburi aromatice și de cetone, după Friedel-Crafts) (v. și cap. “Carbocationi organici”).

**Reacții de eliminare.** Reacțiile de substituție nucleofilă, de tipul descris mai sus, sunt adesea însoțite de reacții de eliminare, prin care iau naștere alchene. Aceasta sugerează un mecanism în parte comun. Studiul cinetic (Ingold și Hughes) a dovedit că reacțiile de eliminare decurg, ca și substituțiile, fie prin *mecanism bimolecular*:

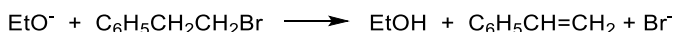


(în care  $\text{Y} = \text{RO}^-$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  etc.;  $\text{X} = \text{Hlg}$ ,  $\text{R}_2\text{S}^+$ ,  $\text{R}_3\text{N}^+$  etc.; iar  $\text{R} = \text{alchil sau H}$ ), fie prin *mecanism unimolecular*:



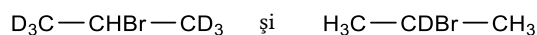
În *eliminarea bimoleculară* E2, un ion hidroxil sau un alt reactant bazic, Y, extrage un proton de la atomul C din poziția ( $\beta$  față de substituentul X, iar simultan se elimină X. Cinetica reacției este de ordinul II. Important pentru acest mecanism este faptul că eliminarea protonului și a ionului  $\text{X}^-$  decurg *sincron*.

Faptul acesta nu poate fi stabilit pe cale cinetică, căci dacă reactantul bazic Y ar extrage întâi protonul printr-o reacție lentă determinantă de viteză și apoi ar urma eliminarea rapidă a ionului  $\text{X}^-$ , cinetica ar fi aceeași. Sincronismul celor două eliminări a fost dovedit prin studiul următoarei reacții de eliminare cu etoxid de sodiu în alcool “greu”, EtOD (C. R. Hauser, 1945):



Dacă s-ar elimina întâi protonul și s-ar forma deci anionul intermediar  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}^-\text{CH}_2\text{Br}$ , atunci bromura de feniletil neintrată în reacție ar trebui să conțină o cantitate de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_2\text{Br}$ , provenită din reacția anionului cu EtOD, ceea ce s-a dovedit că nu este cazul.

O altă verificare a mecanismului de eliminare bimoleculară (E2) a fost făcută prin măsurarea vitezei de reacție la următorii doi izomeri izotopici (J. Shiner, 1952):



Mecanismul descris mai sus prevede că bromura de  $\beta$ -hexadeutero-izopropil va reacționa mai încet în reacția de eliminare decât bromura de  $\alpha$ -deutero-izopropil, iar ambele bromuri vor reacționa cu aceeași viteză în reacția de substituție (SN2). Experiența arată într-adevăr că eliminarea E2 (cu EtONa) decurge de cca. 7 ori mai încet la bromura  $\beta$ -deuterată decât la cea  $\alpha$ -deuterată și la fel de repede la aceasta din urmă ca la  $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ .

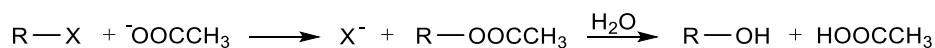
În *eliminarea unimoleculară* E1, reacția elementară determinantă de viteză este aceeași ca în substituția unimoleculară SN1, anume ionizarea. Carbocationul format poate apoi pierde de la  $\text{C}_\beta$  un proton pe care îl cedează, în reacție rapidă, unei molecule a dizolventului. Carbocationul poate reacționa și cu reactantul Y sau cu o moleculă a dizolventului, la atomul de carbon cu sarcină pozitivă  $\text{C}_\alpha$ , în care caz are loc o substituție SN1. Caracteristică pentru reacția E1, ca și pentru SN1, este independența vitezei de reacție față de concentrația reactantului bazic Y. Reacția are aceeași viteză în soluție bazică, neutră sau acidă, întocmai ca reacția SN1.

Hidroliza bromurii de octil secundar,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHBrCH}_3$  în etanol de 60%, la  $100^\circ$ , decurge cu cinetică de ordinul I, iar viteza de reacție este de 33 ori mai mare decât a hidrolizei clorurii corespunzătoare, în aceleași condiții. Raportul dintre octena și octanolul ce se formează este însă practic același în ambele reacții (0,19 și 0,21). Vitezele de formare ale carbocationului  $\text{R}^+$  variază deci mult cu natura grupei deslocate X (Br sau Cl), compoziția produsului este însă independentă de natura grupei X și depinde numai de natura cationului cum este și natural.

Structura grupei alchil, R din RX, determină mecanismul, E2 sau E1, al reacțiilor de eliminare la fel ca în cazul reacțiilor SN2 sau SN1. În general, proporția de alchenă față de produsul de substituție este cu atât mai mare cu cât alchena este mai stabilă. Se formează deci mai ușor alchenele substituie cu grupe alchil la atomii de carbon dublu legați (v. și p. 433 și 577).

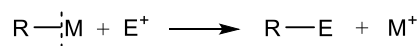
Vom considera în sfârșit influența reactantului Y. Acesta determină, în mare măsură, mecanismul unimolecular sau bimolecular al reacției, și anume: reacții Y puternic bazici, în concentrație mare, favorizează reacțiile bimoleculare, în timp ce reacții Y slab bazici și dizolvanți cu putere ionizantă mare, cum sunt apa, acidul formic și  $\text{SO}_2$  lichid, conduc la mecanismul unimolecular. Atunci când au loc reacții E și SN concomitente, raportul dintre ele, E/SN, este de obicei mult mai mare în cazul mecanismului bimolecular decât în cel unimolecular.

Ca exemplu fie menționată iarăși hidroliza bromurii de octil secundar,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHBrCH}_3$ , ducând la 2-octanol și la octenă. În mediu puternic bazic (etoxid de sodiu, în etanol) reacția are mecanism predominant bimolecular (41,7% SN2; 51,1 % E2) dar concomitent și unimolecular (6,5% SN1; 0,7% E1; total 100%); în mediu acid (etanol apos) reacția are mecanism exclusiv unimolecular (90,3% SN1; 9,7% E1). După cum se vede, în mediu acid formarea de alchene este de numai cca. 10%, în timp ce ea atinge 51 % în mediu bazic. Mediul acid este deci mai favorabil pentru obținerea alcoolului. Un artificiu, adesea utilizat în practică pentru a obține alcoolul, fără pierderi sub formă de alchenă, este de a reacționa întâi halogenura de alchil cu ionul de acetat, obținându-se un ester și apoi de a hidroliza acest ester:



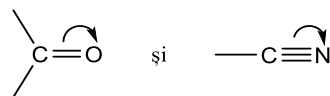
Explicația este următoarea: ionul de acetat fiind un reactant mai puțin bazic și mai puțin nucleofil decât ionul hidroxil, reacția adoptă mecanismul unimolecular.

**Substituții electrophile.** Prin contrast cu reacțiile de substituție nucleofilă, în reacțiile de substituție electrophilă (simbol SE) grupa incidentă E este o grupă deficientă în electroni (acidă), adesea un ion pozitiv:



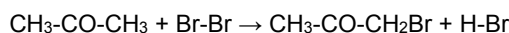
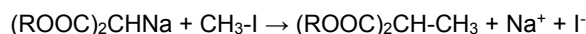
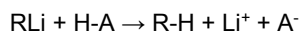
Reacții electrophile, E, sunt, în afară de proton,  $\text{H}^+$  (cedat de un acid), ioni pozitivi de halogen,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{I}^+$  (cedați de o moleculă de halogen sau de compuși halogenați, cu halogenul

polarizat pozitiv), ioni pozitivi proveniți din acizi ca  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{RCO}^+$  (ioni de aciliu), carbocationi  $\text{R}^+$  sau molecule organice cu polarizație pozitivă la un atom de carbon<sup>1</sup>, molecule neutre deficiente în electroni, ca  $\text{SO}_3$  și  $\text{CO}_2$ , sau posedând grupe polarizate sau polarizabile cu carbon pozitiv:



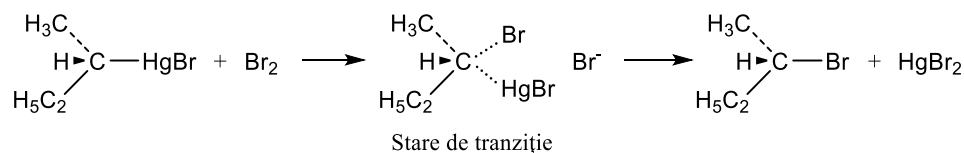
Printre reactanții electrofili se numără apoi toți agenții oxidanți, ca ionii de dicromat și permanganat, ozonul, ionii de metale tranziționale în stare de oxidare superioară, ca  $\text{Fe}^{3+}$  etc.

Grupele deslocate în reacțiile SE este, în majoritatea cazurilor, un ion metalic, un proton, un halogen pozitiv, mai rar o grupă  $\text{C}=\text{O}$  sau  $\text{N}=\text{N}$ . Spre deosebire de reacțiile nucleofile, centrul de reacție este negativ ( $\text{HA}$  = un acid;  $\text{R}$  = rest alchil):



Reacțiile de substituție electrofilă, la carbonul saturat, despre care tratează prezentul capitol, deși cunoscute de mult, au fost mai puțin cercetate până în prezent din punct de vedere al mecanismului de reacție (principalii cercetători ai domeniului sunt: V. Grignard, W. Schlenk, H. Gilman, A. A. Morton, G. Wittig, K. Ziegler, C. R. Hauser, A. N. Nesmeianov, O. A. Reutov și D. J. Cram). Substituția electrofilă a compușilor aromatici este dimpotrivă o reacție mult studiată și bine cunoscută (v. acolo).

Prin analogie cu reacțiile de substituție nucleofilă la carbonul saturat, sunt posibile și printre reacțiile de substituție electrofilă două mecanisme diferite. Unul din ele, *mecanismul bimolecular*,  $\text{SE}_2$ , comportă atacul unui reactant electrofil în același timp cu eliminarea grupei expulzate. Reacțiile de acest tip sunt relativ rare. Un exemplu este reacția bromurii de 2-butil-mercur cu brom, ce duce la 2-brombutan:

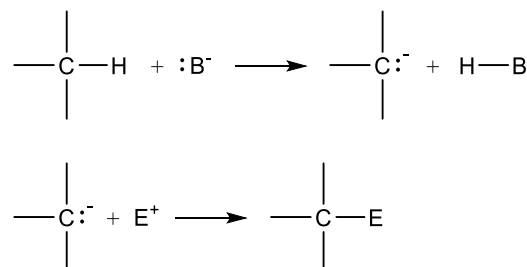


Reacția aceasta decurge cu reținerea configurației sterice (dacă reactantul inițial este optic activ, produsul de reacție este de asemenea optic activ și are aceeași configurație ca el). Deosebirea față de reacțiile  $\text{SN}_2$ , care decurg cu inversia configurației (p. 134), se datorește faptului că reactantul electrofil,  $\text{E}^+$ , atacă electronii legăturii  $\text{C-M}$  (atac prin față), în timp ce

<sup>1</sup> Reacțiile în care se formează o legătură nouă  $\text{C-C}$  pot fi considerate fie ca electrofile, fie ca nucleofile, după cum ne referim la unul sau la celălalt din cei doi reactanți (v. de ex. reacția esterului malonic sodat cu iodura de metil, formulată mai departe).

reactantul nucleofil,  $Y^-$ , atacă însuși atomul C la care are loc deslocuirea (atac pe la spate). Trebuie remarcat că în unele reacții SE2 (schimburi de hidrogen cu deuteriu) are loc reținerea configurației, inversie sau recemizare după modul cum dizolvantul participă la reacție.

*Mecanismul unimolecular, SE1*, constă în formarea unui *carbanion*, prin cedarea unui proton, de către reactantul inițial, unei baze; carbanionul reacționează apoi cu reactantul electrofil propriu-zis:



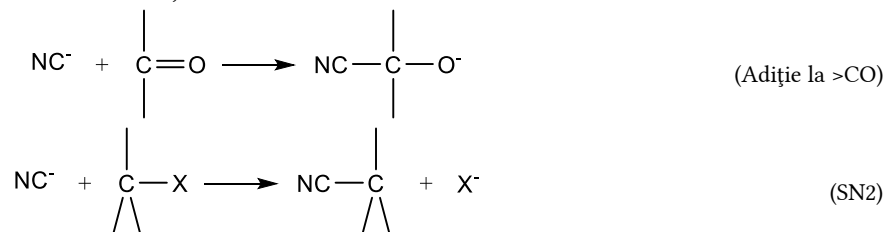
O substanță capabilă a ceda un proton unei baze este un acid. Hidrocarburile sunt în general acizi extrem de slabi, totuși aciditatea lor variază în limite foarte largi, după cum se va arăta mai departe (p. 212). În timp ce nu există, practic, baze suficient de tari pentru a transforma hidrocarburile saturate obișnuite în anioni, lucrul acesta este posibil la hidrocarburi nesaturate (cu hibridizare  $sp$  sau  $sp^2$  la carbon) sau la hidrocarburi capabile de a forma anioni stabiliizați prin conjugare aromatică. În sfârșit, carbanionii pot fi mult stabiliizați prin grupe atrăgătoare de electroni sau capabile de conjugare cu electronii neparticipanți ai carbanionului, cum sunt  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{COOR}$  etc.

Ca și în clasa reacțiilor de substituție nucleofilă, dizolvanții joacă un rol considerabil în substituțiile electrofile. Dizolvanții prea acizi sunt firește improprie, deoarece cedează protoni carbanionilor sau se combină cu reactanții organici (nucleofili). Dizolvanții protici (de ex. alcoolii), mai puțin acizi, diminuează și ei mult activitatea carbanionilor prin formare de legături de hidrogen cu ei. Uneori sunt de mare folos în reacții SE dizolvanții aprotici dipolari, ca dimetilsulfoxidul și dimetilformamida, care sunt acizi foarte slabi și totodată solvatează slab anionii (v. p. 192).

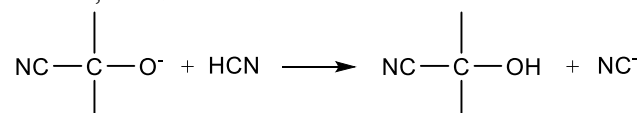
**Reacții de adiție la duple legături.** În concepția clasică se admitea (firește fără dovezi experimentale) că reacțiile de adiție la legăturile duble  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  etc. constau în fixarea *simultană* a doi atomi sau radicali ai reactantului, la atomii legăturii multiple (o “reacție de patru centre”). Cercetarea cinetică și stereochemică a reacțiilor de acest fel duce însă la concluzia că *adiția se petrece în două etape consecutive*. Pe de altă parte, natura polară a reactanților și a catalizatorilor dovedește caracterul heterolitic al acestor reacții.

*Adiții la legătura  $\text{C}=\text{O}$ .* Reacțiile de adiție la grupa carbonil prezintă o mare analogie cu o substituție nucleofilă bimoleculară. În ambele cazuri are loc, în prima etapă, un atac nucleofil al reactantului la carbon. Deslocuirea se limitează însă, în cazul adiției, la electronii  $\pi$ , iar grupa “deslocuită” rămâne legată prin perechea de electroni  $\sigma$ .

Un exemplu este aditia acidului cianhidric, HCN, la grupa CO a aldehydelor și cetonelor. Reacția este catalizată de ionul cian,  $\text{NC}^-$ :

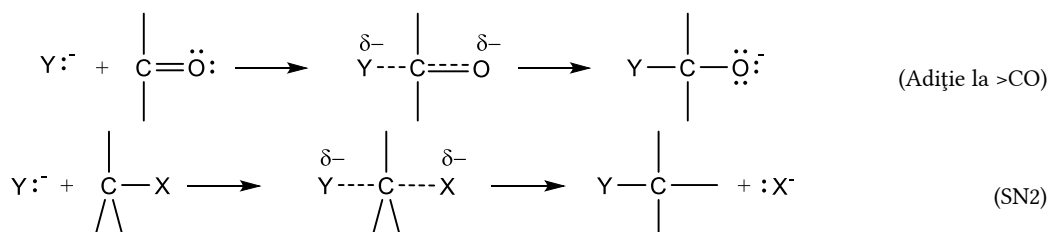


Ionul negativ, rezultat din adiția inițială, reacționează apoi cu un proton din mediul de reacție, cedat de ex. de HCN în exces, dând cianhidrina:

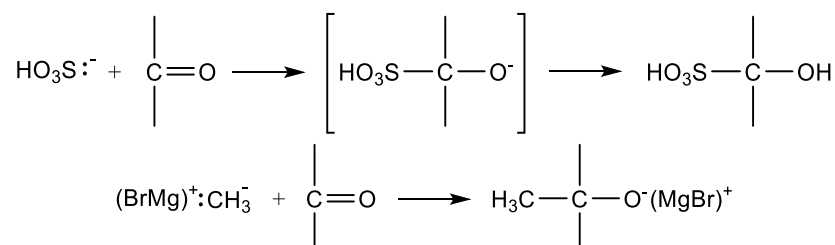


Cinetica este de ordinul II, etapa lentă, determinantă de viteză, fiind adiția ionului  $\text{NC}^-$  la carbonil (A. Lapworth, 1903).

Atacul reactantului nucleofil  $\text{NC}^-$  la atomul de carbon al grupei CO este favorizat de deplasarea de electroni normală din legătura  $\text{C}=\text{O}$  (p. 52), prin care atomul C este pozitivat. Starea de tranziție a reacției de adiție la grupa carbonil este mult asemănătoare cu aceea a unei reacții de substituție nucleofilă bimoleculară:

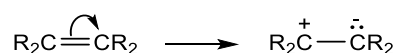


Majoritatea compușilor care se adăunează la grupa carbonil sunt reactanți nucleofili, ca de ex. ionii de sulfat acid sau compușii organo-metalici, care conțin sau cedează grupe alchil sub formă de carbanioni:



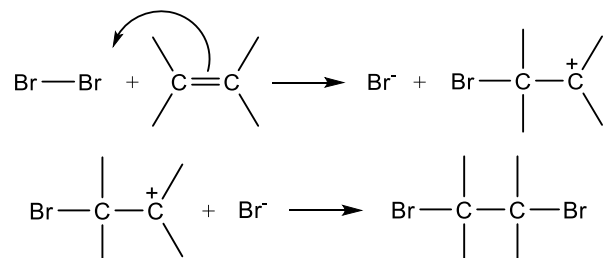
*Adiții la legătura  $\text{C}=\text{C}$ .* Spre deosebire de dubla legătură  $\text{C}=\text{O}$ , dubla legătură  $\text{C}=\text{C}$  din alchene este atacată de reactanți electrofili și este insensibilă față de reactanți nucleofili. Printre reactanții electrofili obișnuiți ai alchenelor se numără ozonul, acizii tari și halogenii.

1. Mecanismul reacției de adiție la dubla legătură  $\text{C}=\text{C}$  implică o deplasare de electroni:

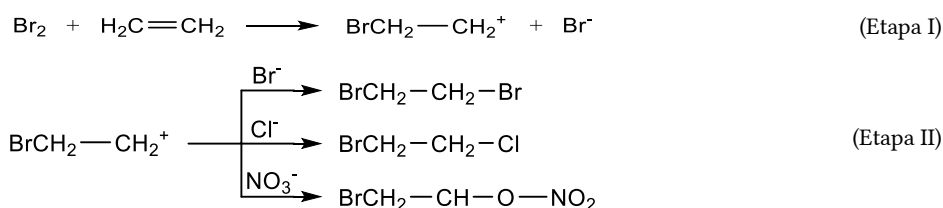


O asemenea deplasare are loc numai când electronii  $\pi$  ai dublei legături sunt solicitați de un reactant electrofil (deplasare  $E_d$ ). Se pune întrebarea, pentru ce legătura dublă  $C=C$  este atât de puțin sensibilă față de reacții nucleofili care, în schimb, atacă ușor legătura  $C=O$ . Explicația rezidă fără îndoială în structura dublei legături  $C=C$ . În aceasta, atomii de carbon sunt protejați, împotriva atacului unui reactant nucleofil, prin norii de electroni  $\pi$  proeminenți, caracteristici acestei legături (v. p. 70). În legătura  $C=O$  atomul de carbon este mult mai puțin protejat, din cauza deplasării  $E_s$  a electronilor  $\pi$  înspre atomul O (v. p. 52), ce lasă atomul C descoperit (v. "Combinații carbonilice  $\alpha, \beta$ -nesaturate").

2. Adiția halogenilor la alchene în medii ionizante are loc după un mecanism heterolitic în doi timpi:

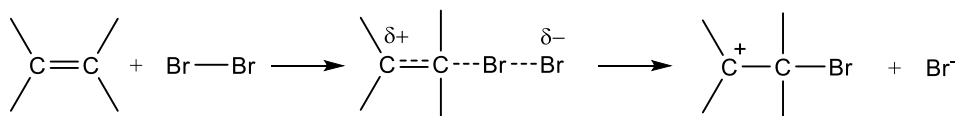


Se leagă întâi un atom de brom cu numai șase electroni, de unul din atomii de carbon ai dublei legături, iar cel de-al doilea atom de brom se desprinde sub formă de ion de brom negativ, obișnuit. În cea de-a doua etapă a reacției, ionul de brom se fixează la atomul de carbon pozitiv, care are un orbital neocupat. Apariția, ca produs intermediar, a unui ion cu sarcină pozitivă la carbon, a fost pusă în evidență, în mod deosebit de clar, în reacția dintre etenă și brom, într-o soluție apoasă care mai conține și alți anioni, de ex.  $\text{Cl}^-$  sau  $\text{NO}_3^-$ . Se formează în acest caz, pe lângă  $\text{BrCH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$  și produșii de reacție ai acestor ioni cu cationul intermediar (A. W. Francis, 1925):



Etapa a doua a reacției este deci analoagă etapei a doua a mecanismului reacției de substituție nucleofilă unimoleculară ( $\text{SN}_1$ ).

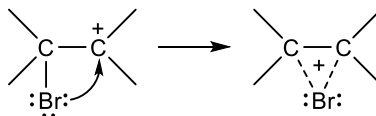
Acest mecanism cere un dizolvant polar, căci starea de tranziție și produșii primului stadiu al reacției au sarcini ionice, în timp ce reactanții sunt nepolari:



O stare de tranziție de acest tip nu poate lua naștere decât într-un dizolvant capabil să solvateze ionii formați (apă, alcool).

3. Studiul stereochemic al reacției de adiție, heterolitică a halogenilor la duble legături etenice a arătat că formularea intermediarului cationic, cu sarcina pozitivă întreagă la un atom de carbon,

este o reprezentare prea simplă a fenomenului. Sunt indicații sigure că electronii neparticipanți ai atomului de brom tind să completeze orbitalul vacant de la atomul de carbon vecin, dând naștere unui “ion cu punte”:

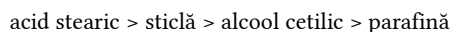


(Despre “ionii de bromoniu”, de acest tip, v. vol. II, “Stereochimia II”).

4. *Adiții homolitice la legătura C=C.* În *faza gazoasă omogenă*, etena reacționează cu halogenii numai fotochimic, prin atomi și radicali liberi.

La întuneric și la temperatură joasă (sub cca. 300°), o asemenea reacție nu poate avea loc; singura transformare observată în aceste condiții este o *reacție heterogenă* având loc pe perețele vasului. Reacțiile de perete se recunosc, în general, prin aceea că viteza lor este proporțională cu raportul suprafață/volum al vasului de reacție și depinde mult de natura peretelui.

Așa de ex., dacă se acoperă perețele de sticlă al vasului de reacție cu straturi de substanțe ușor fuzibile, viteza de adiție a clorului la etena descrește precum urmează:



Viteza de reacție este de 17 ori mai mare pe suprafața de acid stearic (substanță polară), decât pe suprafața de parafină (nepolară). Aceasta din urmă probabil nu are nici o acțiune catalitică, reacția foarte lentă, observată, fiind probabil datorită sticlei, care acționează prin imperfecțiunile stratului de parafină (R. G. Norrish, 1923).

În dizolvanți nepolari, cum sunt  $\text{CCl}_4$  și  $\text{CHCl}_3$ , foarte bine purificați și uscați, bromul nu reacționează la întuneric cu etena, sau reacționează încet, după o lungă perioadă de inducție. Lumina accelerează reacția, ceea ce este semnul unui mecanism homolitic. La întuneric a fost observată și o reacție de perete, la fel ca în fază gazoasă, ceea ce confirmă mersul homolitic.

Lucrând tot în dizolvanți nepolari, dar fără precauții speciale, deci în prezență de urme de apă sau de acizi tari, adiția bromului la alchene decurge repede și are probabil mecanism heterolitic. Din cauza polarității joase a dizolvanțului, mersul reacției este însă complicat. Măsurătorile de viteză de reacție indică o cinetică de ordin superior și fracționar. La reacție participă asociații moleculare  $(\text{Br}_2)_2$ , iar în unele cazuri HBr are o acțiune catalitică specifică. În reacția de adiție a acidului clorhidric la alchene, cinetica este de ordinul I față de alchenă și de ordinul aproximativ III față de HCl, ceea ce iarăși indică asociații moleculare între reactanți.

## 5. CATALIZA OMOGENĂ PRIN ACIZI ȘI BAZE

Rolul important al catalizei, pentru mersul reacțiilor chimice, este cunoscut. Aici vom aminti că “un catalizator este o substanță care nu ia parte în mod vizibil la reacție. El se regăsește neschimbat după reacție. El nu apare în ecuația chimică a reacției și nici nu se află în vreun raport



stoechiometric aparent cu substanțele care reacționează. Catalizatorul nu poate accelera sau declanșa decât reacții termodinamic posibile, adică reacții spontane, decurgând liber în sensul stabilirii unui echilibru, deci reacții cu entalpie liberă negativă. În reacțiile reversibile, catalizatorul accelerează deopotrivă cele două reacții antagoniste, așa că echilibrul se stabilește mai repede. Catalizatorul intervine chimic în mersul reacției. Unii catalizatori determină reacții ce nu au loc în absența lor. De multe ori, catalizatori diferiți provoacă reacții diferite ale aceleiași substanțe”.

Reacțiile catalitice ale compușilor organici în mediu omogen lichid sunt, în marea lor majoritate, catalize prin acizi sau baze. Mult mai rare sunt reacțiile omogene catalizate de alte specii chimice, molecule sau ioni, fără proprietăți acide sau bazice, dar cu acțiuni catalitice specifice (o reacție de acest fel este de ex. “condensarea benzoinică”, catalizată de ionul cian). Sunt alte două mari clase de reacții catalitice importante pentru chimia organică: catalizele heterogene (v. p. 216) și reacțiile enzimatic (v. vol. II). În timp ce reacțiile catalizate de acizi și baze sunt într-o foarte mare măsură nespecifice, reacțiile enzimatic se caracterizează printr-o specificitate avansată; catalizele heterogene au un caracter intermediar.

Vom aminti întâi câteva noțiuni și definiții, privind acizii și bazele.

**Teoria transferului de protoni.** În teoria clasică a disociației electrolitice, un acid se definește ca o specie chimică ce dă naștere, la dizolvare în apă, unui ion de hidrogen,  $H^+$ , iar o bază, ca o specie ce dă naștere, în același dizolvant, unui ion hidroxil,  $HO^-$ . În afară de faptul că această definiție limitează fenomenul la soluții apoase, ea este cu totul improprie pentru o reprezentare cantitativă a catalizei prin acizi și baze. De altfel, ionii de hidrogen, adică protoni fără înveliș de electroni, deși pot avea o viață trecătoare în stare gazoasă, nu pot exista liberi în soluție apoasă (și nici în alți dizolvanți) din cauza tendinței lor extreme de a se combina cu moleculele apei, sub formă de ioni de hidroniu,  $H_3O^+$  și, în mod similar, cu moleculele multor altor dizolvanți.

După J. N. Bronsted (1923) *un acid este o specie ce are tendința de a ceda un proton, iar o bază, o specie ce are tendința de a accepta un proton*, conform ecuației:



AH este numit *acidul conjugat* al bazei  $A^-$  și invers. Ecuația 1 nu impune nicio restricție în ceea ce privește sarcinile electrice ale acidului și bazei. Semnul *minus* indică numai că  $A^-$  posedă o sarcină pozitivă mai puțin decât AH.

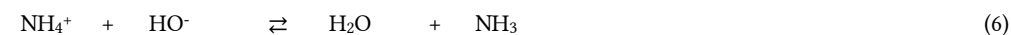
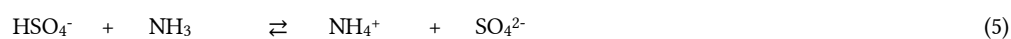
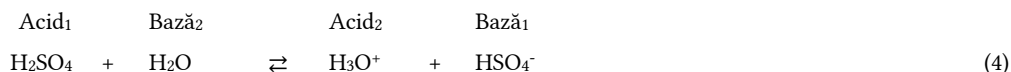
Ecuația 1 însă este o simplă schemă. Un acid nu poate ceda un proton decât unei baze. Să ne imaginăm o a doua pereche conjugată de acid și bază:



Combinând 1 cu 2 se obține ecuația unui proces ce poate avea loc în realitate:

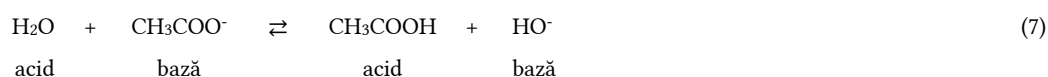


Ecuția 3 este expresia generală a unui *transfer de protoni* sau o *reacție protolitică*. Următoarele ecuații exemplifică puține din infinitele posibilități:

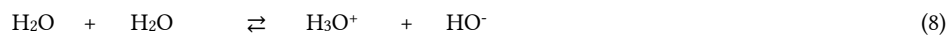


După cum se vede, calitatea de acid sau de bază nu depinde de sarcina ionică a speciei respective. Există *acizi fără sarcină* ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); *acizi anionici* ( $\text{HSO}_4^-$ ) și *acizi cationici* ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), precum și *baze fără sarcină* ( $\text{NH}_3$ ), *baze anionice* ( $\text{HO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) și *baze cationice* ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$ ). (Aceste clase de acizi și baze se deosebesc prin “tipul de sarcină”.)

Cel mai utilizat dintre dizolvanți este apa. Apa este un dizolvent *amfoter*, căci poate funcționa ca o bază (v. ecuația 4) sau ca un acid, de ex.:



Apa curată conține în cantități foarte mici *ioni de hidroniu*,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , și *ioni hidroxil*,  $\text{HO}^-$ , proveniți din *reacția de autoprotoliză a apei*:



**Echilibre protolitice.** Ecuția 3 reprezintă un echilibru chimic; i se poate deci aplica legea maselor:

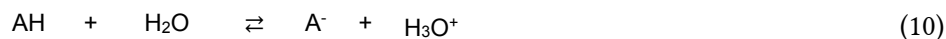
$$\frac{[\text{A}^-][\text{BH}]}{[\text{AH}][\text{B}^-]} = K \quad (9)$$

Constanta de echilibru  $K$  depinde de temperatură și de natura perechilor de acizi-baze considerate:  $\text{AH}$ ,  $\text{A}^-$  și  $\text{BH}$ ,  $\text{B}^-$ .

Expresia 9 este valabilă riguros numai dacă mărimile incluse în paranteze pătrate reprezintă activități. Dacă aceste mărimi reprezintă, ca în cele ce urmează, concentrații, atunci expresia 9 este cu atât mai puțin exactă cu cât soluția este mai concentrată, deoarece speciile dizolvate, mai ales ionii, exercită influențe reciproce, ce se amplifică la concentrații mari. Deviațiile de la legile termodinamice simple se exprimă de obicei sub formă de factori de corecție, numiți coeficienți de activitate, după cum se va arăta mai departe (p. 146).

De obicei, una din bazele din ecuațiile 3 și 9, de ex.  $\text{B}^-$ , este însuși dizolventul. Dacă menținem dizolventul constant și variem natura acidului  $\text{AH}$  dizolvat,  $K$  va avea o valoare cu atât mai mare cu cât echilibrul reprezentat prin ecuația 3 este deplasat mai spre dreapta, adică  $\text{AH}$  este un acid mai tare.  $K$  se numește *constantă de aciditate* a acidului  $\text{AH}$  în dizolventul  $\text{B}^-$ .

Unul dintre dizolvanții cei mai utilizați este apa. De aceea vom examina întâi echilibrul protolitic al unui acid  $\text{AH}$ , în soluție apoasă:



Aplicând legea maselor se obține:

$$\frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]} = K' \quad (11)$$

Cum soluția este diluată, adică  $[A^-]$ ,  $[AH]$  și  $[H_3O^+]$  au valori foarte mici, concentrația apei de la numitorul ecuației 11 este o constantă (cca. 55,5 moli/l). De aceea ea se include în constanta de echilibru, obținându-se:

$$\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = K_a \quad (12)$$

Mărimea  $K_a$  este *constantă de aciditate* a acidului AH și reprezintă o măsură a tăriei acidului AH, în soluție apoasă.

Aplicând legea maselor ecuației 8, se obține constanta de aciditate a apei:

$$K_a = \frac{[HO^-][H_3O^+]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (la } 25^\circ) \quad (13)$$

După cum se vede, apa este un acid foarte slab. Incluzând, din același motiv ca mai sus, concentrația  $[H_2O]$  în constantă, se obține *constantă de autoprotoliză* sau *produsul ionic al apei*:

$$K_w = [H_3O^+][HO^-] = K_a \cdot 55,5 = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (la } 25^\circ) \quad (14)$$

Din această expresie rezultă că, în apa pură, concentrația ionilor de hidroniu, egală cu concentrația ionilor hidroxil, este:

$$[H_3O^+] = [HO^-] = \sqrt{K_w} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ (la } 25^\circ) \quad (15)$$

Aplicând legea maselor la reacția de protoliză a unei baze, de ex.:



se obține *constantă de bazicitate* a acestei baze:

$$\frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]} = K_b \quad (17)$$

Constanta  $K_b$  este o măsură a tăriei unei baze, în același mod ca mărimea  $K_a$  în cazul unui acid.

Unitățile uzuale ale constantelor de echilibru protolitic sunt moli/litru. Cele trei constante de echilibru, menționate mai sus, sunt legate prin relația:

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (18)$$

în care  $K_a$  și  $K_b$  se referă la perechea acid-bază conjugată (de ex. baza  $NH_3$  și acidul  $NH_4^+$ ).

Din motive de ordin practic, concentrația ionilor de hidroniu (riguros vorbind, activitatea ionilor de hidroniu), în soluție apoasă, se exprima sub forma *exponentului de activitate*, definit de expresia:

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad (19)$$

În mod similar, constantele de aciditate și de bazicitate se pot exprima sub formă de *exponenți de aciditate* și *exponenți de bazicitate*:

$$pK_a = -\log K_a; \quad pK_b = -\log K_b \quad (20)$$

Pentru un acid cu  $K_a = 10^{-5}$ , exponentul de aciditate este  $pK_a = 5$ . Cu cât acidul este mai tare, valoarea numerică  $pK_a$  este mai mică.

Introducând valoarea lui  $K_w$  în ecuația 18 și logaritmand se obține:

$$pK_a = 14 - pK_w \quad (21)$$

Cu ajutorul acestei ecuații este posibil să se exprime aciditatea sau bazicitatea unei substanțe într-o scară unică. Unui acid tare îi corespunde o bază conjugată slabă și invers. În tabela 21 sunt redate constantele și exponenții de aciditate pentru câteva perechi de acizi-baze conjugate.

Tabela 21

Constante și exponenți de aciditate (în soluție apoasă, la 20°)

Acid	Bază conjugată	$K_a$	$pK_a$
HOOC-COOH	HOOC-COO <sup>-</sup>	$5,7 \cdot 10^{-2}$	1,2
HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	$2,1 \cdot 10^{-4}$	3,7
HOOC-COO <sup>-</sup>	<sup>-</sup> OOC-COO <sup>-</sup>	$6,8 \cdot 10^{-5}$	4,2
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	$3,3 \cdot 10^{-10}$	9,5
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-11}$	10,8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	$1,2 \cdot 10^{-11}$	10,9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	$1,2 \cdot 10^{-11}$	10,9

**Metode experimentale.** Sunt trei metode mai importante pentru determinarea constantelor de aciditate și de bazicitate ale acizilor și bazelor.

a. *Metoda conductibilității* se poate aplica numai în cazul acizilor și bazelor, în soluții diluate ce nu conțin alți electroliți. Se determină *gradul de disociere*,  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\text{numărul de molecule disociate}}{\text{numărul total de molecule}} \quad (22)$$

ca raportul între conductibilitatea,  $\Lambda$ , a soluției la anumită concentrație,  $c$ , și conductibilitatea aceleiași soluții la diluție infinită  $\Lambda_\infty$ :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \quad (23)$$

Concentrațiile diferitelor specii ce apar în ecuația 10 se pot nota astfel (în care  $c = \text{moli/l}$ ):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = \alpha c, \quad \text{iar} \quad [\text{AH}] = (1 - \alpha)c \quad (24)$$

Introducând aceste valori, în expresia legii maselor (ecuația 12) se obține o expresie numită *legea diluției* (W. Ostwald, 1888):

$$\frac{\alpha^2 c^2}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = K_a \quad (25)$$

mult folosită pentru determinarea constantelor de ionizare ale acizilor și bazelor.

b. *Metoda electrometrică* se bazează pe determinarea potențialului unui electrod cufundat în soluția cercetată, în raport cu un electrod normal de hidrogen, sau cu un electrod de calomel cu potențial cunoscut. Se determină astfel *pH*-

ul soluției, din care se calculează apoi constanta de aciditate, pe baza următoarelor considerații. Dacă se scrie ecuația 12 în forma:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \quad \text{sau} \quad \text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \quad (26)$$

este ușor de văzut că, în cursul neutralizării acidului cu o bază tare, în momentul când concentrațiile  $[\text{A}^-]$  și  $[\text{AH}]$  sunt egale, vom avea:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \quad (27)$$

Pentru a afla  $K_a$  este deci suficient să se măsoare  $\text{pH}$ -ul soluției neutralizate pe jumătate.

c. *Metoda indicatorilor.* Un indicator este un sistem conjugat acid-bază:



în care acidul și baza se deosebesc în mod caracteristic prin spectrele lor de absorbție în vizibil sau în ultraviolet. Conform legii maselor se definește o *constantă a indicatorului* :

$$\frac{[\text{I}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{IH}]} = K_I \quad (29)$$

Dacă se adaugă într-o soluție tampon, obținută din acidul AH (a cărui constantă de aciditate trebuie determinată) și o sare a sa, o cantitate atât de mică de indicator încât echilibrul protolitic al acidului să nu fie deplasat, se stabilește un echilibru conform ecuației 3 (în care BH și B<sup>-</sup> corespund celor două forme ale indicatorului, IH respectiv I<sup>-</sup>). Combinând ecuația 29 cu ecuația 12, care definește constanta de aciditate  $K_a$  a acidului AH, se obține:

$$K_a = K_I \frac{[\text{A}^-][\text{IH}]}{[\text{AH}][\text{I}^-]} \quad (30)$$

Deoarece există o gamă largă de indicatori, cu constante,  $K_I$ , mult variate, se poate ușor alege, prin încercări succesive, un indicator cu  $K_I$  nu prea diferit de  $K_a$ . În acest caz, raportul  $[\text{IH}]/[\text{I}^-]$  are valori nu prea diferite de unitate, așa că acest raport poate fi măsurat exact cu ajutorul unui colorimetru sau spectrofotometru. Raportul  $[\text{A}^-]/[\text{AH}]$  este (aproximativ) egal cu raportul de tamponare (adică raportul dintre cantitatea de acid și de sare folosită la prepararea soluției tampon). Constanta indicatorului,  $K_I$ , fiind cunoscută, se poate determina  $K_a$ .

**Activități și coeficienți de activitate.** Constantele de aciditate, determinate pe bază de concentrații, în modul arătat mai sus, pot servi pentru a stabili relații calitative utile. Pentru determinări cantitative este însă necesar să se folosească *activități*. Activitatea,  $a_i$ , a unei molecule sau a unui ion  $i$ , se definește ca produsul dintre concentrația acestei molecule sau ion, și *coeficientul de activitate*,  $f_i$ :

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (31)$$

Coeficientul de activitate poate fi considerat ca un factor de corecție cu care trebuie înmulțite concentrațiile spre a obține mărimi (activități) ce pot fi folosite în diferite expresii termodinamice clasice, cum sunt legea acțiunii maselor sau ecuația forței electromotoare a unei celule de concentrație.

Folosind activități în loc de concentrații se obțin constante de echilibru independente de dizolvant. Acestea se numesc *constante de aciditate termodinamice* și se notează cu  $K_A$ . Pentru echilibrul protolitic:



constantă de aciditate termodinamică este:

$$K_A = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}^+] f_{\text{H}^+} \cdot [\text{A}^-] f_{\text{A}^-}}{[\text{HA}] f_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}} \quad (33)$$

Pentru molecule fără sarcină, în soluții extrem de diluate, coeficienții de activitate tind către unitate, nu însă pentru ioni. Conform teoriei electroliților tari (P. Debye, E. Huckel, 1923), orice ion în soluție (indiferent dacă provine dintr-un electrolit tare sau slab) are tendința de a se înconjura cu o atmosferă de ioni de semn contrar. Aceștia modifică mobilitatea ionului (ceea ce influențează conductibilitatea soluției) și, de asemenea, modifică activitatea sa chimică, catalitică. Un efect similar produc electroliții străini, adăugați în soluție, de ex. în soluțiile tamponate (*efecte saline*). Teoria electroliților tari indică metode pentru a lucra în condiții în care aceste efecte sunt controlate (la *tărie ionică constantă*) și pentru a evalua coeficienții de activitate (v. tratatele de electrochimie).

**Funcții de aciditate  $h_0$  și  $H_0$ .** Teoria electroliților tari permite prevederea coeficienților de activitate numai pentru soluții diluate. Următoarea metodă simplă poate fi aplicată și în cazul unor soluții conținând ioni de hidroniu (și alți ioni), în concentrație mare (în apă și în câțiva alți dizolvanți) (L. P. Hammett, 1934). Dacă o asemenea soluție conține o bază B, fără sarcină, echilibrul disocierii acidului conjugat  $BH^+$  este exprimat prin următoarea expresie termodinamică exactă:

$$K_{BH^+} = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}} \quad (34)$$

Cum B și  $BH^+$  se deosebesc numai printr-un proton, se poate presupune că raportul  $f_B/f_{BH^+}$  va fi independent de natura lui B. În această ipoteză se definește o cantitate  $h_0$ :

$$h_0 = K_{BH^+} \frac{[BH^+]}{[B]} = [H^+] \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}} \quad (35)$$

care va fi independentă de natura lui B și de concentrația sa (dacă aceasta este foarte mică). Logaritmând se obține funcția de aciditate,  $H_0$ :

$$H_0 = -\log h_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (36)$$

Dacă B este un indicator, raportul  $[BH^+]/[B]$  poate fi ușor măsurat colorimetric. Pe de altă parte  $pK_{BH^+}$  poate fi obținut prin măsurători obișnuite, la concentrații joase; se poate astfel determina funcția  $H_0$  la diferite concentrații. Experiența a arătat că  $h_0$ , respectiv  $H_0$  sunt efectiv independente de natura lui B și pot deci servi ca o măsură a acidității soluției. În soluție diluată,  $H_0$  este egal cu  $pH$ . La concentrații mari,  $H_0$  crește mult mai repede decât  $pH$  și este dependent de natura acidului. S-au determinat valori  $H_0$  pentru o serie de acizi tari ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$  și  $CCl_3COOH$ ), la toate concentrațiile între 5 și 100%. Aceste valori se pot folosi aproximativ la fel cum se folosește scara de  $pH$  la concentrații mici. S-a dovedit, în multe cazuri, că puterea catalitică a acizilor concentrați se găsește într-o relație simplă față de funcția  $H_0$ .

**Acizi tari. Acizi slabi.** Se știe că unii acizi, printre care se numără acizii minerali obișnuiți ca  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HBr$ , acizii sulfonici, ca  $C_6H_5SO_3H$  etc., sunt ionizați, în soluție apoasă, până la un grad foarte avansat. Astfel, gradul de disociere (aparent), determinat conductometric ( $100 \alpha$ ), al acidului clorhidric, în soluție 0,5 *n*, este 86%, iar în soluție 0,001 *n* este 99%. Alți acizi, printre care majoritatea acizilor organici, sunt însă puțin ionizați în soluție apoasă; de ex. acidul acetic, în soluție 0,1 *n*, numai 1,3%; în soluție 0,001 *n*, numai 12,4%.

Se vorbește curent de *acizi tari* și *acizi slabi*. Legea maselor se aplică numai în cazul celor din urmă. Acizii tari se comportă ca și cum ar fi complet ionizați în soluție apoasă, dar o parte din ionii lor sunt asociați, conform teoriei electroliților tari. În mod similar se disting baze tari ( $KOH$ ,  $NaOH$ ) și baze slabe ( $NH_3$ ,  $NR_3$ ) în soluție apoasă.

Teoria transferului de protoni dă de gândit în ceea ce privește exceptarea acizilor tari de la prevederile legii maselor. Într-adevăr, după cum s-a mai spus, tendința unui acid de a se despărți de protonul său nu depinde numai de natura sa, ci și de natura dizolvantului, conform ecuației 3. Ionizarea totală a anumitor acizi și exceptarea lor de la prevederile legii maselor ar putea fi numai aparentă și s-ar putea datora numai dizolvantului apă. Să considerăm doi acizi, cu constantele de ionizare  $K_a = 10^2$  și  $K_a = 10^4$ . În soluție 0,1 *n*, primul conține molecule neionizate în concentrație de  $10^{-4}$  *n* și al doilea, de numai  $10^{-6}$  *n*. Ambele aceste concentrații, deși inegale, sunt sub limita metodelor analitice. Deși cei doi acizi sunt de tărie diferită, ei apar la fel de tari în dizolvantul respectiv. Dizolvantul exercită un *efect de nivelare* asupra acizilor tari (A. Hantzsch).

În soluție apoasă nu poate exista nici un acid mai tare decât ionul de hidroniu,  $H_3O^+$ . Echilibrele protolitice de tipul celor reprezentate prin ecuația 4 sunt complet deplasate spre dreapta, în cazul acizilor tari. În general, într-un dizolvant S, nu poate exista nici un acid mai tare decât acidul conjugat  $SH^+$ . De aceea, gradul de disociere al unui acid variază mult cu bazicitatea dizolvantului, după cum se arată în cele următoare.

Un efect nivelator similar al dizolvantului se observă și la bazele tari. În soluție apoasă nu poate exista nici o bază mai tare decât ionul  $HO^-$ . Dacă se introduc, în apă, baze mai tari decât acest ion, se produc reacții protolitice, ale căror echilibre sunt mult (ecuația 37) sau practic complet (ecuația 38) deplasate spre dreapta. Singura bază prezentă este ionul  $HO^-$ :



**Dizolvanți neapoși.** În soluție apoasă, echilibrele protolitice sunt limitate de constanta de autoprotoliză a apei, între două valori extreme, anume între  $pH = 0$  și 14. La  $pH = 0$ , concentrația (activitatea) ionilor  $H_3O^+$  este 1 mol/litru și a ionilor  $HO^-$  este  $10^{-14}$  moli/litru; la  $pH = 14$ , concentrația ionilor  $H_3O^+$  este  $10^{-14}$  moli/litru, iar a ionilor  $HO^-$  este 1 mol/litru.

Se cunosc și se utilizează și alți dizolvanți, numiți *dizolvanți amfiprotici*, care, întocmai ca apa, au atât proprietăți acide cât și bazice. Având însă constante de autoprotoliză diferite de ale apei, domeniile de existență ale echilibrelor protolitice sunt altele. După cum se vede din următoarele date (și din fig. 48), unii dizolvanți amfiprotici sunt mai acizi, iar alții mai bazici decât apa. (Următoarele constante de autoprotoliză sunt valabile pentru 25°, afară de amoniac -33° și de acid sulfuric, +10°)

Dizolvantul	Echilibrul protolitic	$pK_{auto}$
$NH_3$	$[NH_2^-][NH_4^+] =$	22
$C_2H_5OH$	$[C_2H_5O^-][C_2H_5OH_2^+] =$	19
$CH_3OH$	$[CH_3O^-][CH_3OH_2^+] =$	16
$H_2O$	$[HO^-][H_3O^+] =$	14
$HCOOH$	$[HCOO^-][HCOOH_2^+] =$	6
$H_2SO_4$	$[HSO_4^-][HSO_4H_2^+] =$	3,2

După cum s-a mai spus, așa-numitul “ion de hidrogen”,  $H^+$ , este, în soluție apoasă, un ion de hidroniu,  $H_3O^+$ , în soluție alcoolică, un ion de alcoxoni,  $C_2H_5OH_2^+$ , în soluție de amoniac lichid, un ion de amoni,  $NH_4^+$  etc. Toți acești ioni sunt acizii conjugați ai dizolvanților respectivi funcționând ca baze și se numesc *ioni de lioniu*. În mod similar, bazele conjugate ale dizolvanților (funcționând ca acizi) de ex.  $HO^-$  în  $H_2O$ ,  $NH_2^-$  în  $NH_3$ ,  $C_2H_5O^-$  în  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3CO_2^-$  în  $CH_3CO_2H$  etc. se numesc *ioni de liat*.

*a. Dizolvanți bazici.* Amoniacul lichid fiind o bază mai puternică decât apa, acizii slabi (ionizați puțin) în apă, apar ca acizi tari (ionizați mult) în acest dizolvant. Astfel, acizii acetic, formic și azotic, care sunt de tărie mult diferită în apă, apar la fel de tari în soluție 0,1 *n* în amoniac, aciditatea lor fiind nivelată la limita superioară: activitatea catalitică a acestor acizi în  $NH_3$  lichid, care depinde de concentrația (activitatea) ionilor  $NH_4^+$ , este egală cu a acizilor clorhidric, iodhidric și percloric, acizi care apar ca mult mai tari în soluție apoasă. Din aceeași cauză, substanțe foarte slab acide, ca  $H_2O$ , sunt relativ puternic ionizate în amoniac lichid.

a.

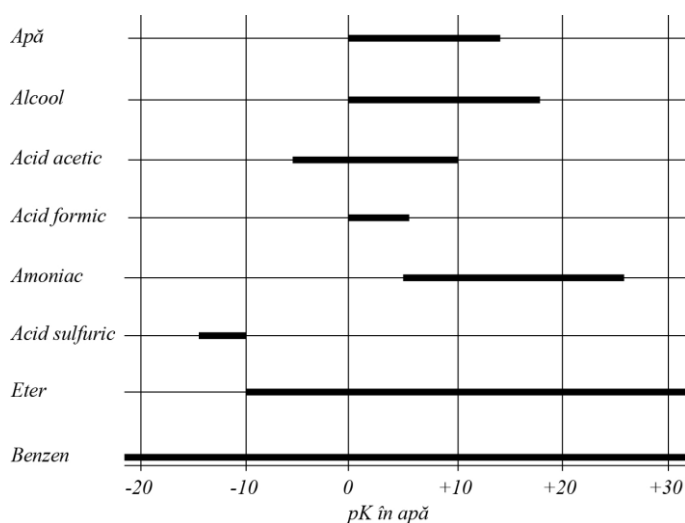


Fig. 48. Domeniile de existență ale echilibrelor protolitice în diferiți dizolvanți (după R. P. Bell).

În timp ce în amoniac lichid tăria acizilor este plafonată de aciditatea ionului  $NH_4^+$ , pot exista în acest dizolvant baze mai tari decât ionul  $HO^-$  (v. fig. 48), tăria bazică fiind plafonată de ionul  $NH_2^-$ . Pe această proprietate se bazează utilizarea amoniacului lichid ca dizolvant în unele sinteze.

*b. Dizolvanți acizi.* În dizolvanții mai acizi decât apa, bazele (slabe) sunt ionizate mai puternic, iar acizii (tari) sunt dimpotrivă ionizați mai slab decât în apă.

Mult studiat ca dizolvant acid a fost *acidul acetic* (deși constanta dielectrică mică,  $\epsilon = 6,3$ , complică întrucâtva interpretarea măsurărilor experimentale). Toate bazele mai tari (în apă) decât anilina (v. “Bazicitatea aminelor”) au curbe de titrare identice, ceea ce înseamnă că echilibrele sunt complet deplasate spre dreapta:





Aminele alifactice (mai bazice), dizolvate în acid acetic, sunt puternic ionizate. Substanțe foarte slab bazice în apă, ca ureea, oximele și trifenilmetanolul, sunt baze de tărie măsurabilă în acid acetic. Pe acest fenomen se bazează o metodă analitică pentru titrarea bazelor prea slabe pentru a fi dozate în soluție apoasă. Titrarea se efectuează în soluție de acid acetic, cu o soluție standard de acid percloric, în același dizolvant. Punctul final se observă potențimetric sau cu un indicator adecvat (de ex. colorantul cristal-violet). Acizii ionizează de asemenea în soluție de acid acetic, dar echilibrul este deplasat spre stânga, comparativ cu echilibrul similar din soluția apoasă:



Prin măsurători de conductibilitate și de forțe electromotoare, în soluție de acid acetic, s-au putut stabili următoarele acidități relative ale câtorva acizi obișnuiți (se indică tăria acidă relativă față de aceea a acidului azotic):

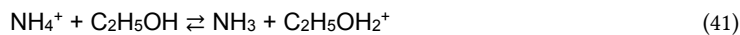
HNO <sub>3</sub>	<	HCl	<	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<	HBr	<	HClO <sub>4</sub>
1		9		30		160		400

După cum se vede, toți acești acizi, care apar de tărie egală în soluție apoasă, se deosebesc în realitate mult în ceea ce privește tendința lor de a ceda protoni unei baze mai slabe decât apa (CH<sub>3</sub>COOH).

Printre dizolvanții acizi, *acidul sulfuric* se distinge prin puterea sa de solvatare a ionilor și constanta sa dielectrică enorm de mare ( $\epsilon = 110$ ), proprietăți care favorizează reacțiile ionice în acest dizolvant (v. reacția de nitrare aromatică). Multe substanțe considerate de obicei ca acizi se comportă ca baze în acid sulfuric concentrat, acceptând un proton cedat de dizolvant (v. exemple la paginile următoare).

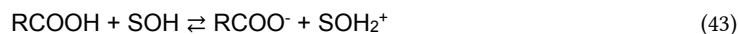
*c. Tăria relativă a acizilor și bazelor în dizolvanți diferiți.* Într-un anumit dizolvant, acizii se deosebesc prin tăria lor, putând fi aranjați într-o serie în ordinea constantelor de aciditate, ca în tabela 21. Experiența a arătat că acizii își păstrează locul într-o asemenea serie și atunci când se schimbă dizolvantul; cu alte cuvinte, tăriile relative ale acizilor sunt independente de dizolvant. Această generalizare este valabilă numai pentru acizi cu același tip de sarcină (acizi fără sarcini, acizi cationici sau acizi anionici; v. p. 144).

Etanolul este o bază puțin mai tare decât apa (v. exponenții de aciditate în tabela p. 151). Constanta de echilibru a reacției:



este de cca. 6 ori mai mare decât a reacției analoage a ionului de amoniu în apă. Se poate conchide de aici că etanolul este un dizolvant de cca. 6 ori mai bazic decât apa, ceea ce coincide aproximativ cu măsurătorile efectuate prin alte metode.

Concluzia aceasta este valabilă numai atunci când în reacția protolitică numărul sarcinilor nu variază, cum este cazul în reacția de mai sus. Când însă în reacția protolitică apar sau dispar sarcini, ca în următoarele exemple (SOH = un dizolvant amfiprotic):



constantă dielectrică a dizolvanțului influențează mult echilibrul protolitic, și anume în dizolvanții cu constantă

dielectrică mare echilibrul este deplasat în sensul în care se creează sarcini, dimpotrivă în dizolvanții cu constantă dielectrică mică, deplasarea are loc în sensul contrar. Astfel, în etanol ( $\varepsilon = 26$ , față de apă,  $\varepsilon = 80$ ), constanta de ionizare a aminelor (ecuația 42;  $\text{SOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) este de cca.  $10^4$  ori mai mică decât în apă ( $\text{SOH} = \text{H}_2\text{O}$ ). De asemenea, constanta de ionizare a acizilor carboxilici în etanol (ecuația 43;  $\text{SOH} = \text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ ) este de cca.  $10^5$  ori mai mică decât în apă ( $\text{SOH} = \text{H}_2\text{O}$ ). Acidul azotic care, în apă, este un acid tare, are în etanol o constantă de ionizare  $K_a = 2,5 \cdot 10^{-4}$ , de același ordin de mărime ca a acidului formic în apă.

*d. Dizolvanți aprotici.* O clasă de dizolvanți, printre care se numără hidrocarburi ca benzenul și hexanul sau compuși halogenați ca diclormetanul (clorura de metilen) și triclorometanul (cloroformul), nu pot nici accepta nici dona protoni. În asemenea *dizolvanți aprotici* nu au loc ionizări și nici reacții protolitice, decât numai dacă soluția conține concomitent un acid și o bază. Cum acești dizolvanți au constante dielectrice mici, ionii de semn contrar ce iau astfel naștere rămân alipiți sub formă de perechi de ioni sau de asociații ionice mai complicate. Din cauza aceasta, studiul echilibrelor protolitice și al cineticii reacțiilor ionice, în acești dizolvanți, prezintă un caracter neobișnuit.

O mențiune specială merită *dizolvanții aprotici dipolari*, numiți astfel fiindcă posedă atomi de hidrogen atât de slab acizi încât nu pot forma legături de hidrogen (cu anionii), dar au constante dielectrice ( $\varepsilon > 15$ ) și momente electrice mari. Printre acești dizolvanți se numără nitro-derivați (nitrometanul, nitrobenzenul;  $\mu = 3,54$  și  $3,99$ ), cetone (acetona,  $\mu = 2,72$ ), amide alchilate (dimetilformamida, dimetilacetamida;  $\mu = 3,82$  și  $3,79$ ) și sulfoxizi (dimetilsulfoxidul,  $\mu = 4,3$ ). Dizolvanții aprotici dipolari solvatează în general bine cationii (datorită electronilor neparticipanți din moleculele lor), dar nu solvatează sau solvatează foarte slab anionii. Datorită acestei proprietăți, multe reacții catalizate de baze (reacții SE) și alte reacții în care intervin anioni (reacții SN) decurg cu viteză mult mai mare în dizolvanții aprotici dipolari decât în dizolvanți protici, de ex. în alcooli.

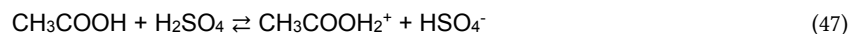
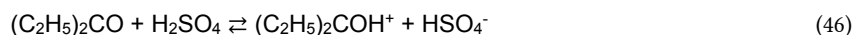
**Baze foarte slabe, acizi foarte slabi.** Studiul sistematic al acizilor și bazelor a condus la descoperirea că numeroase substanțe, considerate înainte ca substanțe neutre, posedă foarte slabe proprietăți bazice sau acide. Faptul acesta s-a dovedit de cea mai mare însemnătate pentru înțelegerea catalizei prin acizi și baze.

*a. Crioscopie în acid sulfuric concentrat.* În cercetarea bazelor foarte slabe au jucat un rol însemnat măsurătorile crioscopice în acid sulfuric concentrat (A. Hantzsch, 1907; L. P. Hammett, 1933; R. J. Gillespie, 1950). Punctul de topire al acidului sulfuric este  $10,36^\circ$ , iar constanta crioscopică (depresiunea punctului de topire produsă de un mol de substanță dizolvată într-un kg de dizolvant) este de  $6,12^\circ$ . Factorul  $i$  sau factorul van't Hoff, rezultat dintr-o determinare crioscopică, este egal cu numărul de particule (ioni sau molecule) ce iau naștere în soluție, dintr-un mol de substanță dizolvată.

Un electrolit binar,  $\text{Na}^+[\text{HSO}_4]^-$ , dă un factor  $i = 2$ . Apa se comportă, în acid sulfuric, ca o bază tare, dând un factor  $i$  aproximativ 2:

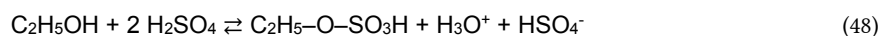


Prezintă, de asemenea, factori  $i = 2$ , în soluție de acid sulfuric: eterii, acetaldehida, cetonele (acetona, benzofenona, antraohinona), nitro-derivații aromatici, acizii sulfonici, sulfonele și acizii carboxilici (acetic, benzoic etc.):

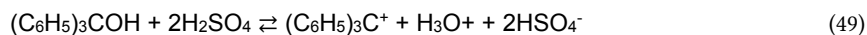


Acidul dicloracetic (o bază mai slabă decât acidul acetic) are, în acid sulfuric, un factor  $i$  între 1 și 2; acidul tricloracetic, o bază și mai slabă, are factorul  $i$  apropiat de unitate.

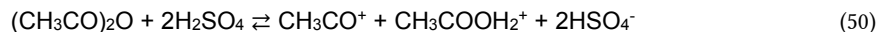
Metanolul și etanolul prezintă factori  $i = 3$ , din cauza formării unui ester:



iar la trifenilmetanol, factorul  $i = 4$ , datorită formării carbocationului trifenilmetil, stabil în soluție sulfurică:

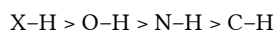


Un factor  $i = 4$  prezintă și soluția anhidridei acetice, ceea ce confirmă apariția unui ion pozitiv de aciliu, a cărui existență explică rolul de catalizator al acidului sulfuric în reacțiile acestei anhidride:

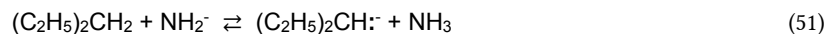


Se dizolvă, în sfârșit, în acid sulfuric concentrat, cu  $i = 2$ , o serie de fenilalchene, printre care 1,1-difeniletene, antracenul etc. (v. "Cationi și anioni organici").

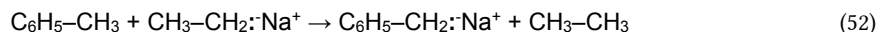
*b. Aciditatea legăturii C-H în hidrocarburi.* Este bine cunoscut că aciditatea (adică tendința de a ceda un proton unei baze) descrește mult în seria următoare, paralel cu electronegativitatea atomului de care este legat hidrogenul ( $X = \text{un halogen}$ ):



Hidrocarburile sunt substanțe practic neutre totuși, în condiții speciale, unele hidrocarburi pot ceda un proton unor baze destul de puternice, dând naștere unor baze conjugate cu caracter de anioni (*carbanioni*) posedând doi electroni neparticipanți și o sarcină negativă la carbon. Firește ionul  $\text{HO}^-$  nu este o bază suficient de tare pentru a da naștere unui carbanion în soluție apoasă, din cauza efectului de nivelare descris mai sus. Unele hidrocarburi sunt însă destul de acide în dizolvanți mai puțin acizi decât apa. De ex. în soluție de amoniac lichid, ionul de amidură ( $\text{NH}_2^-$ , provenit din  $\text{NaNH}_2$  sau  $\text{KNH}_2$ ) extrage un proton din difenilmetan (nu însă din toluen), până la stabilirea unui echilibru:



Chiar amoniacul este un dizolvant prea acid pentru unele hidrocarburi foarte slab acide (ale căror carbanioni sunt baze extrem de tari). Se utilizează în acest caz dizolvanți inerti, de ex. eter uscat sau o hidrocarbură saturată, în reacții de deslocuire cum este următoarea, toluenul este un acid mai tare decât etanul, așa că echilibrul este practic complet deplasat spre dreapta:



Reacția de mai sus este o adevărată titrare a etil-sodiului cu toluen. Drept indicator servește chiar anionul benzil care este colorat (la fel și alți anioni, de ex. ai fenilmetanilor). S-a reușit astfel să se determine constantele de aciditate aproximative ale hidrocarburilor (Wheland, 1932; McEwen, 1936). În tabela următoare (după Cram, 1963) sunt redați, pentru comparație, și exponenții de aciditate ai altor compuși foarte slab acizi.

*Exponenți de aciditate ai unor acizi foarte slabi*

	$pK_a$		$pK_a$		$pK_a$
(O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C≡CH	21	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	42
O <sub>2</sub> N-CH <sub>3</sub>	10	Inden	21	NH <sub>3</sub>	42
H <sub>2</sub> O	16	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	23	Cicloheptatrienă	45
CH <sub>3</sub> OH	16	H <sub>3</sub> C-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	23	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	59
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	17	CH <sub>3</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	24	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>	
Ciclopentadienă	17	Fluoren	31	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	↓
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>	33	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	
CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	20	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CH	40	H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub>	cca. 80

**Cinetica reacțiilor catalizate de acizi și baze.** Viteza unei reacții necatalizate  $A \rightarrow B$ , având loc în soluție diluată, este redată, după cum s-a arătat înainte (p. 158), de expresia:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (53)$$

în care constanta de viteză  $k$  depinde numai de temperatură și de natura dizolvantului. Când aceeași reacție este catalizată de o substanță X, viteza ei este :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_c[X][A] \quad (54)$$

în care constanta de viteză,  $k_c$ , este numită *constantă catalitică* a substanței X. Viteza de reacție, în cazul acesta, mai depinde și de concentrația catalizatorului X.

După cum se vede, ecuația 54 este într-un totu asemănătoare cu o ecuație de viteză de ordinul II, a unei reacții dintre A și X, deosebindu-se de o reacție bimoleculară normală:



prin aceea că X se găsește neschimbat după reacție:



Așadar, concentrația catalizatorului X rămâne constantă, în timpul reacției. Dacă se consideră o singură experiență (în timpul căreia concentrația [X] nu variază), reacția apare de ordinul I, cu o constantă de viteză  $k' = k_c[X]$ . Constanta  $k_c$  se determină, deci, făcând mai multe serii de măsurători în care se variază concentrația [X]. Constanta  $k_c$  este o măsură a eficacității catalizatorului. Este ușor de văzut că aceste considerații pot fi extinse și la reacții de ordin superior.

Potrivit celor de mai sus, *un catalizator*, într-un sistem omogen, *este o substanță care apare în ecuația de viteză fără a apărea în ecuația stoechiometrică a reacției*. (O definiție mai generală a catalizatorului, într-o reacție omogenă, ar fi o substanță a cărei concentrație apare în ecuația de viteză la o putere mai mare decât în ecuația stoechiometrică. Această definiție include și cazurile mai rare de autocataliză.) Din punct de vedere cinetic, o reacție catalitică nu este decât un caz particular al unei reacții bimoleculare obișnuite. Participarea catalizatorului la reacție și reparația lui printre produșii reacției este posibilă, firește, datorită faptului că procesele catalitice sunt compuse din succesiuni de reacții (p. 116).

O lege fundamentală a catalizei, demonstrată termodinamic (van't Hoff, 1898), statuează că echilibrul chimic nu este deplasat de prezența unui catalizator (dacă acesta nu este prezent în cantități atât de mari încât să provoace o modificare a mediului de reacție). De aici urmează că, în cazul unei reacții reversibile  $A \rightleftharpoons B$ , cu ecuațiile de viteză:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[X][A] \text{ și } -\frac{d[B]}{dt} = k_{-1}[X][B] \quad (57)$$

raportul  $k_1/k_{-1}$  (egal cu constanta de echilibru  $K$ ) este independent de natura catalizatorului, deși valorile  $k_1$  și  $k_{-1}$  fiecare în parte, pot fi mult influențate de catalizator. Pe de altă parte, dacă reacția are loc și în absența catalizatorului, raportul constantelor de viteză a reacțiilor necatalizate  $k_1^0/k_{-1}^0$  are aceeași valoare ca în cazul reacției catalizate.

Primele cercetări ale unor reacții catalitice, cum sunt hidrolizele de esteri și inversia zaharozei (Arrhenius; Ostwald, după 1890) au arătat o corelație între viteza de reacție și tăria acidului folosit drept catalizator. În concordanță cu teoria disociației electrolitice, acțiunea catalitică a acizilor a fost atribuită exclusiv ionilor de hidrogen, iar în cazul catalizei prin baze, ionilor hidroxil din soluție. Anionilor acizilor, respectiv cationilor bazelor catalizatoare, nu li se atribuia nici o activitate catalitică. Concentrația ionilor hidrogen și hidroxil se măsoară, de obicei, prin metoda conductibilității. Curând s-a observat însă că viteza de reacție este numai în unele cazuri și în unele condiții funcție liniară a concentrațiilor ionilor de hidrogen (adică a ionilor de hidroniu) sau a ionilor hidroxil, măsurate conductometric. În special în cazul acizilor tari, creșterea concentrației stoechiometrice a acidului produce întotdeauna o creștere mult mai mare a vitezei

de reacție decât a “gradului de disociere”, calculat din conductibilitatea soluției. S-a mai observat apoi că adăugarea de săruri neutre, adică de săruri ce nu sunt nici acide nici bazice și nu au un ion comun cu acidul, modifică uneori mult viteza de reacție (efecte saline).

Aceste devieri de la comportarea prevăzută de teoria clasică au mai multe cauze. În primul rând, acizii tari folosiți drept catalizatori nu ascultă de legea maselor. Devierile de acest fel se explică cantitativ prin teoria electroliților tari. Sărurile străine din soluție influențează acțiunea catalizatorului în două moduri diferite: prin deplasarea echilibrului protolitic al catalizatorului (efecte saline secundare) și prin modificarea stării de tranziție propriu-zise a reacției (efecte saline primare). Efectele saline se elimină, în lucrările cinetice, fie lucrând la concentrație salină joasă, fie, mai bine, lucrând în soluții de tărie ionică constantă.

Cea mai importantă cauză de neconcordanță între teoria clasică și experiență a fost însă eliminată prin descoperirea că nu numai ionii  $\text{H}_3\text{O}^+$  și  $\text{HO}^-$  au acțiune catalitică, ci această proprietate o au toate speciile donoare și acceptoare de protoni din soluția respectivă, adică și acidul neutru neionizat, precum și anionii săi. Fiecare specie catalitică exercită o acțiune proporțională cu concentrația sau, mai exact, cu activitatea sa (H. M. Dawson, 1913; J. N. Bronsted; K. J. Pedersen, 1923; T. M. Lowry, 1923). Tipul acesta de reacție catalitică se numește *cataliză generală prin acizi și baze*. Printre primele exemple cercetate se numără mutarotația glucozei, iodurarea acetonei, hidroliza esterilor etc. Cercetarea acestor reacții a condus, după cum s-a mai spus, la necesitatea de a introduce o nouă teorie a acizilor și bazelor.

Constanta de viteză totală,  $k$ , a unei catalize generale prin acizi și baze, este redată printr-o expresie de forma:

$$k = k_0 + k_{\text{H}}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}}[\text{HO}^-] + k_{\text{a}}[\text{AH}] + k_{\text{b}}[\text{A}^-] \quad (58)$$

în care  $k_0$  este constanta de viteză a hidrolizei produsă de dizolvant (de ex. apa); ceilalți termeni reprezintă contribuția fiecăreia din speciile catalitice prezente. Dacă AH este  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și  $\text{A}^-$  este  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (soluție tampon), se poate vedea din ecuația de mai sus că viteza de reacție va fi mare la  $\text{pH}$  scăzut și la  $\text{pH}$  ridicat (unde apar acidul tare  $\text{H}_3\text{O}^+$  și baza tare  $\text{HO}^-$ ) și va prezenta un minim (*punct izocatalitic*) la un  $\text{pH}$  intermediar (unde singurele specii catalitice sunt acidul slab AH și baza slabă  $\text{A}^-$ ). Figura 49 reprezintă variația vitezei de reacție în funcție de  $\text{pH}$ , în reacția de hidroliză a acetatului de etil cu o soluție tampon acid acetic-acetat. Punctul minim al curbei se situează la  $\text{pH} = 5,1$ .

Nu întotdeauna curbele de viteză ale reacțiilor catalitice prezintă un minim marcat ca în fig. 49. O altă posibilitate este redată de curba III în fig. 50. Mărimea porțiunii orizontale a acestei curbe depinde de raportul dintre constantele de viteză  $k_{\text{H}}$  și  $k_{\text{OH}}$ , față de  $k_{\text{a}}$  și  $k_{\text{b}}$ . Unele reacții sunt catalizate numai de acizi, altele numai de baze. Curba I din fig. 50 reprezintă o *cataliză generală prin acizi* ( $k_{\text{OH}} = 0$ ;  $k_{\text{b}} = 0$ ), iar curba II o *cataliză generală prin baze* ( $k_{\text{H}} = 0$ ;  $k_{\text{a}} = 0$ ). Din prima categorie fac parte reacțiile de hidroliză ale ortoesterilor; din cea de-a doua, halogenarea nitroalcanilor și descompunerea catalitică a nitramidei ( $\text{O}_2\text{N-NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ).

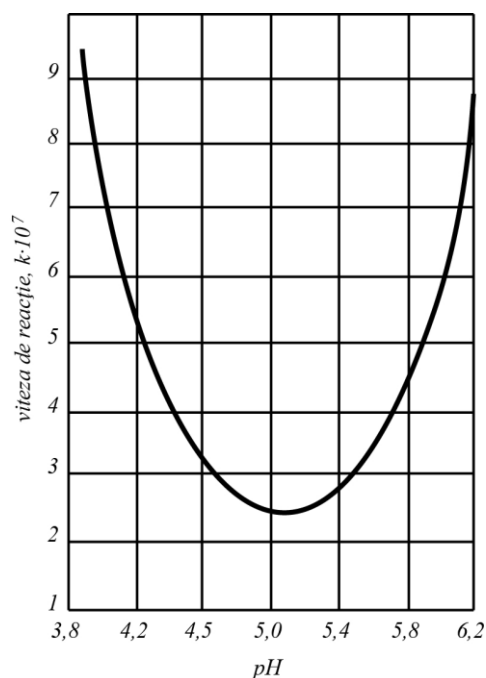


Fig. 49. Cataliza generală prin acizi și baze. Relația între constanta de viteză,  $k$ , și  $pH$ -ul mediului de reacție, la hidroliza unui ester (după Dawson).

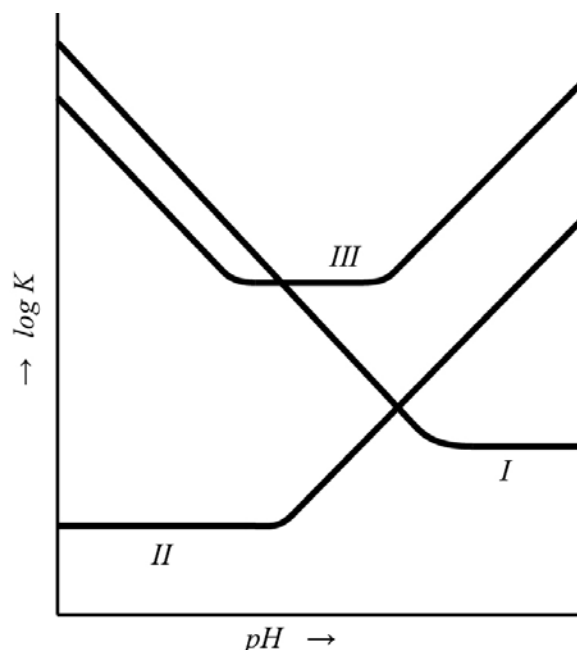


Fig. 50. Diferite tipuri de reacții catalitice (reprezentate schematic): I. cataliză prin acizi; II. Cataliză prin baze; III. Cataliză generală prin acizi și baze.

Se cunosc, în sfârșit, și așa-numite *catalize specifice prin ioni de hidroniu* (de ex. inversia zaharozei, hidroliza esterului diazoacetic și hidrolizele acetalilor) și *catalize specifice prin ioni hidroxil* (de ex. depolimerizarea diaceton-alcool  $\rightarrow$  acetonă). Expresia cinetică a vitezei de reacție se reduce, în cazul acestor reacții, la ecuația 54. Este probabil că reacțiile de acest tip nu se deosebesc prin natura lor de catalizele generale prin acizi sau de catalizele generale prin baze, ci mai degrabă porțiunile orizontale ale curbelor I și II (fig. 50) se situează la valori atât de joase ale vitezei de reacție ( $k$ ), încât aceasta nu mai poate fi măsurată.

Prin măsurarea vitezei unei reacții, folosind diferiți catalizatori acizi sau bazici (atât în soluții apoase cât și în alți dizolvanți), s-a găsit că viteza crește cu cât catalizatorul este un acid sau o bază mai tare. între constanta catalitică,  $k_c$ , și constanta de aciditate, respectiv bazicitate,  $K$ , a acidului sau a bazei, există, după Bronsted, relația:

$$k_c = GK^a \quad (59)$$

în care  $G$  și  $a$  sunt constante caracteristice ale dizolvanțului, reacției și temperaturii studiate.  $G$  și  $a$  sunt independente de natura acidului sau bazei (atât timp cât acestea nu diferă prea mult prin structură și tip de sarcină). Dacă exponentul  $a$  ar fi egal cu unitatea, puterea catalitică ar varia direct proporțional cu tăria acidului sau a bazei. Experiența a arătat că  $a$  are valori pozitive subunitare. Puterea catalitică crește deci mai repede decât constanta de aciditate. Cu ajutorul ecuației 59 se poate prevedea puterea unui catalizator, în majoritatea cazurilor, cu o precizie mai mare decât factorul 10.

**Mecanismul catalizei omogene prin acizi și baze.** Cercetările cinetice menționate mai sus și altele similare au arătat că viteza reacțiilor catalitice este proporțională cu concentrația fiecăreia din speciile catalitice prezente în soluție. Catalizatorul participă deci la reacție, la fel ca orice reactant (dar reapare ca produs al uneia din reacțiile consecutive). De aici este numai un

pas până la concluzia că acțiunea catalizatorului, în cataliza omogenă, se reduce la o reacție protolitică cu unul dintre reactanți (substrat).

În cataliza acidă, substratul funcționează ca o bază, acceptând un proton cedat de catalizator și transformându-se în acidul conjugat. În cataliza bazică, substratul se comportă ca un acid, cedând un proton bazei și transformându-se în baza conjugată. În unele catalize prin ioni hidroxil, substratul adăunează un ion  $\text{HO}^-$ , transformându-se într-un anion. Compușii ce iau astfel naștere în reacțiile dintre catalizatori și substrat sunt de obicei *intermediari reactivi* ai reacției catalitice. Ei suferă descompuneri rapide sau reacționează cu dizolvantul sau cu un alt reactant din soluție și, din cauza aceasta, ei apar în soluție numai în concentrații mici și nu sunt destul de stabili spre a putea fi izolați prin metodele obișnuite ale chimiei preparative. Nestabilitatea acestor intermediari ai reacțiilor catalitice este de altfel o condiție a catalizei. Constatarea că numeroase substanțe organice sunt fie acizi slabi, fie baze slabe, fie ambele, sprijină puternic această concepție. Într-un mare număr de cazuri, structura intermediarilor reacțiilor catalitice a putut fi elucidată cu ajutorul teoriei electronice, bazată pe măsurători de viteză de reacție și uneori pe studii spectrale, crioscopice etc. Numeroase reacții de acest fel vor fi descrise în partea specială a acestei cărți.

**Acizi Lewis.** În 1923, G. N. Lewis a propus o teorie nouă, potrivit căreia o bază este definită ca o moleculă ce posedă o pereche de electroni neparticipanți, iar un acid, ca o moleculă capabilă să accepte perechea de electroni neparticipanți ai unei baze, dând astfel naștere unei legături covalente. Reacția dintre un acid și o bază, neutralizarea, constă tocmai în formarea acestei legături covalente.

Noua teorie este prezentată, de multe ori, ca o generalizare a noțiunii de acid și bază. În realitate, în timp ce termenul bază și-a păstrat vechiul său înțeles, se atribuie cuvântului acid un înțeles nou. Printre acizii caracteristici ai noii teorii se numără specii chimice cu un strat exterior deficient în electroni, ca de ex.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SO}_3$  și  $\text{Ag}^+$ , capabile de a forma legături covalente cu baze ca  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{NR}_3$  etc. Pe de altă parte, acizii teoriei transferului de protoni nu se încadrează decât forțat în noua definiție.

Pentru a justifica lărgirea sferei noționale a cuvântului acid, s-a arătat că acizii Lewis posedă multe din proprietățile acizilor vechii definiții, de ex. schimbă culoarea indicatorilor, îi neutralizează bazele și posedă activitate catalitică de multe ori foarte puternică. Unele dintre reacțiile catalizate de acizii Lewis sunt deopotrivă catalizate de acizii obișnuiți, în altele acizii Lewis prezintă o acțiune specifică (v. p. 330).

În ultimă instanță, totul se reduce la o problemă de nomenclatură. Este probabil preferabil să se păstreze cuvintele acid și bază, în sensul definit prin teoria transferului de protoni, folosindu-se și termenul de *acid protic*, când este necesară o diferențiere de un acid Lewis. Pentru aceștia din urmă este poate mai indicată denumirea de reactanți sau catalizatori electrofili.

## 6. CATALIZA HETEROGENĂ

Se știe de mult că pe suprafețele de separație dintre faze se pot petrece reacții chimice cu deosebită ușurință. Importanță practică au aproape numai reacțiile în care reactanții sunt gaze sau lichide, iar catalizatorii sunt substanțe solide. Asemenea reacții de *cataliză heterogenă* stau la baza unor procedee ale marii industrii, cum sunt sinteza amoniacului, a acizilor sulfuric și azotic,



a metanolului, apoi numeroase procedee de oxidare, hidrogenare și dehidrogenare, precum și cracarea catalitică a fracțiunilor de petrol. Procesele intime ce au loc pe suprafața catalizatorului constituie încă o importantă și grea problemă de cercetare.

**Adsorbție fizică și chimică.** Într-o reacție ce se petrece pe suprafața unui solid se disting trei etape consecutive: adsorbția moleculelor din faza gazoasă pe suprafața catalizatorului; reacția moleculelor în stare adsorbită; desorbția produșilor de reacție de pe suprafața catalizatorului, pentru a face loc unor molecule noi.

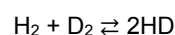
Se disting două tipuri de adsorbție: adsorbție prin forțe van der Waals și adsorbție prin legături chimice între adsorbant și moleculele gazului. Primul tip de adsorbție se petrece la temperatură joasă, nu mult peste punctul de fierbere al substanței adsorbite. Forțele ce intră în joc sunt de aceeași natură cu forțele dintre moleculele unui lichid. Echilibrul se stabilește momentan și procesul este reversibil; prin încălzire gazul se desoarbe. Adsorbția van der Waals este, în general, fără importanță directă pentru cataliză.

Dacă se încălzește progresiv, într-un vas închis, un adsorbant solid, încărcat până la echilibru cu un gaz adsorbit van der Waals, se observă întâi o scădere bruscă a cantității de gaz adsorbit, până la un minim, apoi o creștere lentă până la un maxim. Creșterea adsorbției cu temperatura arată că această nouă adsorbție necesită o energie de activare. Procesul acesta fiind de obicei lent, viteza de adsorbție poate fi măsurată și din aceasta se calculează energia de activare (procedându-se la fel ca în cazul unei reacții în fază omogenă). De aceea, fenomenul se numește *adsorbție activată* sau *chimiosorbție*.

Căldurile de adsorbție pot fi măsurate cu ajutorul unor calorimetre speciale. Căldurile de adsorbție van der Waals sunt mici, de același ordin de mărime cu căldurile de vaporizare (cca. 4 kcal/mol pentru diverse gaze ca  $O_2$ ,  $CO$  și  $N_2$ , la  $-183^\circ$ , pe  $Cr_2O_3$ ); ele sunt nespecifice, adică nu variază decât puțin cu natura gazului și a adsorbantului. Căldurile de adsorbție activată, în general mult mai mari, variază dimpotrivă mult cu natura gazului și a adsorbantului (de ex. 8 kcal pentru  $N_2$  și 50 kcal pentru  $O_2$ , la  $0^\circ$ , pe  $Cr_2O_3$ , în timp ce pe fier fin divizat, cum este un catalizator de fier pentru sinteza amoniacului, la  $-183^\circ$ , căldura de adsorbție a oxigenului este de 120 kcal/mol). Mai menționăm căldurile de adsorbție activată a hidrogenului pe un catalizator de nichel redus (16 kcal/mol la  $0^\circ$ ; 17,4 kcal/mol la  $100-200^\circ$ ); a etenei pe același catalizator (12 kcal/mol între  $-110^\circ$  și  $+20^\circ$ ), a apei pe  $Al_2O_3$  (18 kcal/mol între  $220$  și  $440^\circ$ ) și a etanolului pe  $ThO_2$  (14 kcal/mol între  $50$  și  $100^\circ$ ). Aceste călduri de adsorbție mari indică formarea unor legături chimice între moleculele substratului și atomii de la suprafața catalizatorului. Astfel, în exemplul citat mai sus al adsorbției oxigenului pe un catalizator de fier, căldura degajată, de 120 kcal/mol, este egală cu căldura de formare a  $2FeO$  (ceea ce, în cazul acesta, nu este surprinzător, căci s-a putut dovedi o pătrundere a atomilor  $O$  în rețeaua cristalină a fierului, până la o adâncime de 6-7 atomi  $Fe$ ). (În mod similar se dizolvă și  $H_2$  în unii catalizatori,  $Pd$ ,  $Ni$ ; gazele dizolvate sunt fără importanță pentru cataliză.) În celălalt exemplu citat, al adsorbției oxigenului pe suprafața unui catalizator de  $Cr_2O_3$ , căldura degajată este mai mare decât căldura reacției de oxidare

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO}_3$  (36,4 kcal pe un mol  $\text{O}_2$ ). De asemenea, căldura de adsorbție a oxigenului pe cărbune activ, la  $450^\circ$ , este aproape dublul căldurii de formare a bioxidului de carbon din carbon solid (și se apropie de căldura de formare, calculată, a bioxidului de carbon din carbon gazos și  $\text{O}_2$ ). Aceste rezultate se explică în mod simplu prin aceea că la formarea normală de  $\text{CO}_2$ , o parte din căldura degajată se consumă pentru ruperea legăturilor C–C din carbonul solid (v. p. 95), în timp ce la chimiosorbție nu se rup legături în rețeaua adsorbantului solid și se degajă deci întreaga sau cea mai mare parte din căldura de formare a legăturii dintre molecula de substrat și atomii superficiali ai catalizatorului.

În adsorbția hidrogenului pe un catalizator de nichel s-a constatat că la  $-250^\circ$  nu se produce decât adsorbție van der Waals. Peste  $-215^\circ$  începe chimiosorbția, ceea ce se poate verifica lucrându-se cu un amestec de  $\text{H}_2$  și  $\text{D}_2$ , care reacționează (la  $-190^\circ$ , repede) conform ecuației:



**Suprafața activă a catalizatorului.** Suprafața catalizatorului joacă un rol însemnat în fenomenul catalizei. Așa de exemplu, activitatea catalitică a nichelului metalic, obținut prin reducerea oxidului de nichel, depinde într-o mare măsură de finețea particulelor sale. La un catalizator de nichel, de tipul folosit în industrie pentru hidrogenarea uleiurilor, particulele de metal au mărimi de 30-100 Å. Cum aceste particule nu s-ar putea filtra, ele se depun pe un suport de bioxid de siliciu coloid. Particulele de catalizator astfel obținute, cu diametre de cca. 10  $\mu$ , au suprafețe de 100-300  $\text{m}^2/\text{g}$ , din care 25-100  $\text{m}^2/\text{g}$  reprezintă suprafața nichelului. O particulă de catalizator conține  $10^9$  cristale minuscule de nichel.

Se știe de mult că nu numai mărimea suprafeței, ci și metoda prin care a fost obținut catalizatorul, precum și temperatura maximă la care a fost supus în cursul preparării sale și vârsta sa (sau mai exact timpul cât a funcționat în reacția catalitică), într-un cuvânt, “preistoria” catalizatorului determină, într-o mare măsură, activitatea sa catalitică. Toate aceste fenomene au fost explicate prin ipoteza că suprafața catalizatorului nu este la fel de reactivă pe toată întinderea ei, ci activitatea catalizatorului este mai mare în anumite *centre active* ale sale sau chiar este limitată la acestea (J. B. Taylor). Printre faptele care sprijină această concepție menționăm măsurătorile căldurii de adsorbție a gazelor pe metale, care indică valori mult mai mari pentru primele cantități de gaz adsorbite decât pentru cele adsorbite ulterior, când suprafața este parțial acoperită. O dovadă mai directă a fost obținută, printr-un procedeu propus de S. S. Roginski. S-a adsorbit pe un catalizator de sinteză a amoniacului (catalizator de fier, cu promotor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  și  $\text{SiO}_2$ ) întâi o cantitate limitată de  $^{14}\text{CO}$  și ulterior  $^{12}\text{CO}$  până la saturare. Oxidul de carbon adsorbit a fost, apoi desorbit în mai multe etape, prin ridicarea progresivă a temperaturii, iar fiecare fracțiune desorbită a fost analizată. S-a găsit că gazul adsorbit la sfârșit se desoarbe mai întâi, de unde rezultă că gazul adsorbit întâi este fixat prin legături mai strânse. Rezultate similare s-au obținut cu  $^{14}\text{N}_2$  și  $^{15}\text{N}_2$ , pe același catalizator și cu  $\text{H}_2$  și  $\text{D}_2$  pe cărbune.

Așa-numitele “otrăvuri” de catalizatori nu sunt altceva decât substanțe care se adsorb mai tare decât moleculele reactantului și deci se desorb mai greu, respectiv nu pot fi deslocate de pe suprafața catalizatorului de moleculele reactantului. După cum se știe, catalizatorii metalici, folosiți în reacțiile de hidrogenare, sunt otrăviți de compuși ai sulfului, arsenului, mercurului etc., adică de substanțe care au afinitate mare pentru metalele respective. Din faptul că uneori ajung cantități foarte mici de asemenea otrăvuri pentru a inactiva un catalizator, s-a tras concluzia că, în multe catalize, numai o mică porțiune din suprafața catalizatorului este ocupată de moleculele otrăvii și această porțiune este tocmai aceea cu maximum de activitate catalitică.

Despre natura centrelor active de pe suprafața catalizatorilor s-au emis diferite ipoteze. Aceste centre pot fi muchii și vârfuri proeminente ale cristalitelor, compuse din puțini atomi, creste, sau dimpotrivă adâncituri ale suprafeței, fisuri, pori sau diverse defecte ale rețelei. Mici adaosuri de substanțe solide străine, așa-numiții *promotori*, măresc uneori mult activitatea catalizatorilor. Se presupune că promotorii măresc numărul centrelor active, prin crearea de neregularități în rețeaua cristalină.

Interesante sunt relațiile strânse ce există între activitatea catalitică și proprietățile de semiconductori ale multor oxizi ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) și ale altor compuși. Particulele chimiosorbite pe suprafața catalizatorilor se comportă ca niște microdefecte ale rețelei semiconductorului (F. F. Yolkenstein). În unii catalizatori oxidici, cu caracter de semiconductori, ionii metalici pot migra în cursul unei chimiosorbții, din interiorul rețelei cristaline, în stratul exterior de ioni de oxigen (A. N. Frumkin).

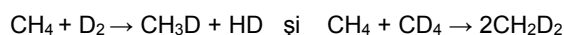
**Reacțiile chimice pe suprafața catalizatorului.** Reacțiile chimice, în cataliza heterogenă, se petrec în stratul unimolecular, chimiosorbit pe suprafața catalizatorului (I. Langmuir). Forțele ce intră în joc în aceste reacții nu sunt altele decât cele cunoscute din studiul reacțiilor între molecule și ioni: atracții electrostatice între particule de semn contrar și formarea de legături covalente. Ultimele sunt probabil cele mai importante. Posibilitățile variază firește la nesfârșit, după natura catalizatorilor și a substraturilor.

Suprafețele metalelor se comportă în chimiosorbție ca și cum ar avea valențe libere, adică orbitali neocupați sau incomplet ocupați la atomii exteriori. Catalizatorii oxidici prezintă spre exterior straturi de ioni. Forțele ce emană de la atomii sau ionii superficiali sunt considerabile; ele pot determina transformări adânci în moleculele substratului. Cum însă aceste transformări se petrec într-un strat subțire pe o suprafață limitată, ele cuprind, în unitatea de timp, numai un număr mic de molecule; de aceea ele sunt greu de cercetat.

S-a remarcat că cea mai mare activitate catalitică în reacțiile de hidrogenare și dehidrogenare o posedă metalele tranziționale (Fe, Co, Ni, Pd, Pt). Acestea conțin orbitali *d* incomplet ocupați cu electroni. Este foarte probabil că electronii acestor orbitali *d* formează, cu atomi sau cu molecule ale substratului, legături covalente sau coordinative de același fel ca acelea ce apar în complexii cunoscuți ai metalelor tranziționale (legături prin donare și acceptare de electroni).

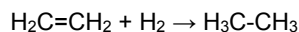
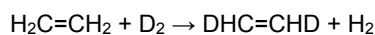
Se disting două tipuri de chimiosorbție pe suprafețe metalice: *chimiosorbție moleculară* (a moleculelor ca atare, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> etc.) și *chimiosorbție disociantă*. Molecula H<sub>2</sub> este chimiosorbită de metale ca Ni și Pt, sub formă de atomi liberi. Aceasta arată cât de puternice sunt forțele ce intervin în chimiosorbție. O disociere de același tip se produce și în cazul altor molecule. S-a arătat că diferite gaze ca H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> și C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, chimiosorbite pe metale ca Ni, Ru, Pt, Fe și Os, sunt capabile să inițieze polimerizarea metacrilatului de metil în suspensie apoasă. Aceasta dovedește prezența unor atomi sau radicali liberi pe suprafața metalelor (G. Parravano, 1953).

Trecând un amestec de metan cu deuteriu sau cu tetradeutero-metan, peste un catalizator de Ni, la 150°, se produc schimburi izotopice:

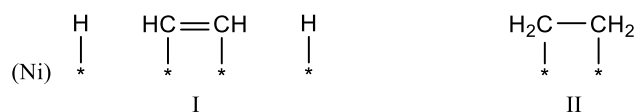


Singura explicație este ca metanul se chimiosoarbe disociind, sub formă de CH<sub>3</sub> și H. Acești atomi și radicali liberi își pot schimba locul pe suprafața catalizatorului, înainte de a se recombina, la desorbire.

Etena, H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, tratată cu hidrogen sau cu deuteriu, în prezența unui catalizator metalic, suferă atât schimbul atomilor de hidrogen cât și adiție, dând etan:

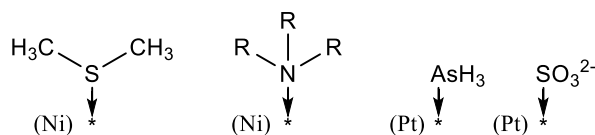


În prima reacție se produce probabil chimiosorbție disociantă (I), în cea de-a doua, chimiosorbție moleculară (II), prin participarea electronilor  $\pi$  ai dublei legături (steluța reprezintă legătura cu un atom de pe suprafața catalizatorului, de ex. Ni):



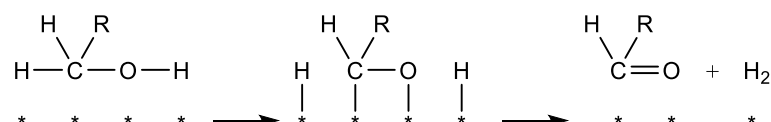
Hidrogenările triplelor legături și ale anumitor sisteme ciclice conținând duble legături sunt stereoselective, adică dau naștere numai unuiu din cei doi izomeri *cis-trans* posibili. Interpretarea cea mai plauzibilă este aceea că molecula este chimiosorbită pe catalizatori, într-o anumită poziție, așa că atomii de hidrogen (chimiosorbiți și ei sau nu) nu au acces decât dintr-o singură direcție. Se consideră (McQuillin, 1963) că chimiosorbția olefinelor este similară cu formarea complexilor  $\pi$  cu metale tranziționale (p. 253 și 659).

Moleculele cu electroni neparticipanți (electroni *p*), care formează ușor legături coordinative cu ionii metalelor tranziționale, se chimiosorb pe suprafețele acestor metale prin legături similare, deosebit de stabile:

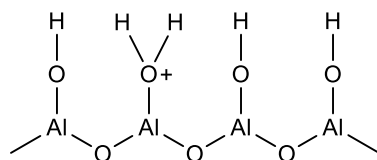


Formarea acestor compuși chimiosorbiți explică pentru ce mulți compuși ai elementelor donoare de electroni, de ex. S, Se, N, P și As, sunt otrăvuri pentru catalizatori. În stările de oxidare superioare, în care nu mai posedă electroni neparticipanți, compușii aceluiași elemente nu sunt otrăvuri pentru catalizatori (ionii de sulfid otrăvesc, ionii de sulfat nu otrăvesc catalizatorii metalici).

Afinitatea mare pentru electroni a metalelor explică activitatea lor în reacțiile de hidrogenare-dehidrogenare. Dehidrogenarea unui alcool pe o suprafață metalică (Fe, Cu, Ni) decurge probabil după schema:

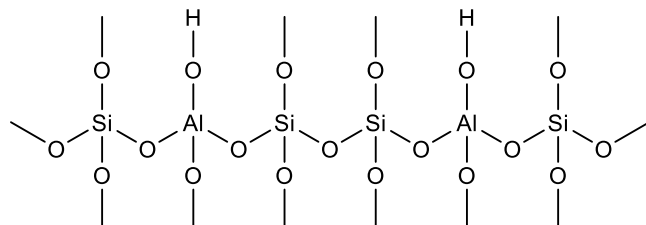


Cu totul altfel se comportă alcoolii față de catalizatorii de felul oxidului de aluminiu. Aceștia conțin la suprafață grupe OH (provenite din hidroxidul inițial) și pot fixa protoni în același mod ca în  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



Acești catalizatori se comportă ca niște acizi tari macromoleculari, capabili să cedeze protoni și să producă eliminarea de apă din alcooli, cu formare de alchene sau de eteri (p. 249).

Pentru cracarea catalitică a petrolului se utilizează silicați de aluminiu sintetici. Aceștia sunt compuși dintr-o rețea de bioxid de siliciu (care este construită prin legături în mare măsură covalente), în care unii dintre atomii de siliciu sunt înlocuiți cu atomi de aluminiu. Prin această substituție izomorfă, atomii de aluminiu rămân înconjurați de patru atomi de oxigen și prin aceasta dobândesc o sarcină negativă, și pot fixa protoni, ceea ce conferă silicatu- lui caracter acid:



Despre utilizarea acestor catalizatori în industria de petrol (cracare catalitică) se va vorbi în alt loc (p. 411).

## PARTEA I

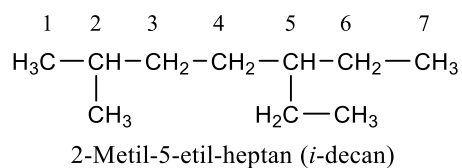
### HIDROCARBURI

#### I. HIDROCARBURI SATURATE ACICLICE (ALCANI SAU PARAFINE)

Termenii din seria omoloagă a hidrocarburilor saturate aciclice au formula generală  $C_nH_{2n+2}$ . La pagina 8 s-a arătat modul de construcție a catenelor și izomerii posibili.

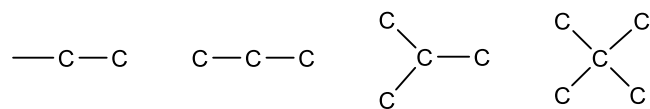
**Nomenclatură.** Primii patru termeni ai seriei omoloage se numesc metan  $CH_4$ , etan  $C_2H_6$ , propan  $C_3H_8$  și butan  $C_4H_{10}$ . Numele termenilor superiori se formează adăugându-se sufixul *an* la numele grecesc al numărului de atomi de carbon din moleculă, de ex. pentan,  $C_5H_{12}$ , dodecan,  $C_{12}H_{26}$ .

Alcanii cu catena dreaptă se numesc și *normali* (*n*-hexan, *n*-decan), cei cu catena ramificată se numesc și izoalcani (*i*-butan). Numele izoalcanilor se formează, în urma unei convenții internaționale, luând ca bază cea mai lungă catenă din moleculă și desemnând locul catenelor laterale prin cifre:



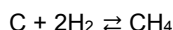
Numele radicalilor monovalenți proveniți din alcani, *alchilii*, se formează înlocuind terminația *an*, a hidrocarburi, cu *il*. Astfel derivă de la metan, metil,  $CH_3-$ ; de la propan, propil,  $C_3H_7-$ ; de la butan, butil,  $C_4H_9-$  și de la pentan, pentil sau amil,  $C_5H_{11}-$ . Radicalii bivalenți proveniți din alcani prin pierderea a doi atomi de hidrogen au nume terminate în *en*, când cei doi hidrogeni lipsesc de la doi atomi de carbon învecinați, de ex. în *etilen*,  $-CH_2-CH_2-$  sau în *iliden*, când valențele libere sunt la același atom de carbon, de ex. în *etiliden*,  $CH_3-CH \angle$ . Radicalul  $\angle CH_2$  se numește *metilen*. Numele radicalilor trivalenți se termină în *in*, ca în metin,  $\rightarrow CH$ .

Un atom de carbon legat de un singur atom de carbon se numește *primar*, cel legat de doi atomi, *secundar*, de trei, *terțiar* și de patru, *cuaternar*:



**Metode de preparare.** 1. *Sinteza directă din elemente.* Metanul se formează în cantități mici, alături de acetilenă și de alte hidrocarburi, în zona unui arc electric între electrozi de cărbune, într-o atmosferă de hidrogen (Berthelot). Carbonul se poate deci combina direct cu hidrogenul.

Reacția aceasta se produce și la temperatură mai joasă, în prezență de catalizatori. Dacă se trece metan peste nichel sau fier, în tuburi încălzite, are loc o descompunere cu formare de carbon și hidrogen, în sensul ecuației de mai jos (de la dreapta la stânga), iar catalizatorul se acoperă cu un strat subțire de cărbune. Dacă peste acest catalizator acoperit cu cărbune se trece hidrogen, reacția are loc de la stânga la dreapta, până la stabilirea unui echilibru:

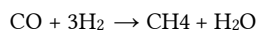


La 300°, echilibrul este deplasat aproape complet spre dreapta (97% CH<sub>4</sub> și 3% H<sub>2</sub>), iar la 800° spre stânga (4,4% CH<sub>4</sub> și 95,6% H<sub>2</sub>); la 600°, amestecul în echilibru are compoziția 32% CH<sub>4</sub> și 68% H<sub>2</sub> (v. și cap. “Descompunerea termică a hidrocarburilor”).

Prin combinarea directă a carbonului cu hidrogenul se pot obține și hidrocarburi mai grele decât metanul. Reacția aceasta stă la baza procedurii Bergius pentru producerea benzinei sintetice. Materia primă întrebuințată nu este carbonul curat, ca în reacția de mai sus, ci cărbunii fosili, care au un conținut destul de mare de hidrogen provenind din plantele primitive și care au o compoziție mai apropiată de a unor combinații organice cu molecule foarte mari, decât de carbonul curat cristalizat. În aceste molecule, un număr mare de atomi de carbon sunt legați între ei, dar o parte din valențele lor sunt legate de hidrogen (și de oxigen), ceea ce ușurează hidrogenarea.

Hidrogenarea se efectuează în două operații, una în fază lichidă, cealaltă în fază gazoasă, ambele la 450-470° și 200-300 at. În prima etapă, cărbunele fin pulverizat și catalizatorul se amestecă cu un ulei greu și se tratează cu hidrogen, în vase de presiune. Drept catalizatori s-au utilizat oxalat de staniu, molibdat de amoniu sau sulfat feros; aceștia se transformă repede, cu H<sub>2</sub>S prezent, în sulfurile metalelor respective, care sunt catalizatorii propriu-ziși. Cărbunele se transformă în hidrocarburi lichide. Acestea se separă, prin distilare, într-un ulei greu, care se introduce în prima operație, și un ulei mediu, care se hidrogenează mai departe, trecându-se în stare de vapori, împreună cu hidrogen, peste catalizator. Se obține astfel, ca produs principal, benzină.

2. *Hidrogenarea oxizilor carbonului.* Un amestec de oxid de carbon și hidrogen, trecut la 250-300° peste un catalizator de nichel, se transformă aproape cantitativ, cu degajare de căldură, în metan (Sabatier și Senderens, 1902) :



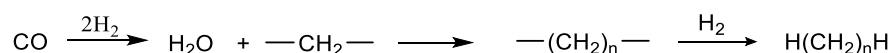
Bioxidul de carbon reacționează la fel, însă mai greu, pe la 400°.

Reacția aceasta poate fi efectuată și în astfel de condiții încât, în locul metanului, să se formeze hidrocarburi superioare. Procedul Franz Fischer și H. Tropsch, pentru fabricarea benzinei sintetice, întrebuințează în locul nichelului, care este un catalizator prea energic, catalizatori de cobalt, cu un conținut de substanțe bazice. Temperatura este puțin sub 300° (peste această temperatură se formează metan), iar presiunea este cea normală.

Materia primă constă dintr-un amestec de oxid de carbon și hidrogen, cu compoziția aproximativă  $\text{CO} + 2\text{H}_2$ , așa-numitul “gaz de sinteză”, obținut din gaz de apă obișnuit (compoziție aproximativă  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) prin “convertire” parțială până la îmbogățire suficientă în  $\text{H}_2$ . Convertirea constă în trecerea gazului, cu vapori de apă, la 400°, peste un catalizator de oxid de fier ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ). Bioxidul de carbon format se îndepărtează prin dizolvare în apă, sub presiune. De asemenea se îndepărtează cu grijă combinațiile sulfului, care otrăvesc catalizatorul.

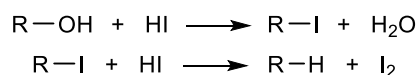
Produsul reacției este un amestec de hidrocarburi gazoase (metan, etan, propan, butan), lichide, fierbând în intervalul benzinei  $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ , și de hidrocarburi cu puncte de fierbere mai înalte, de felul petrolului lampant, precum și alcani solizi. Hidrocarburile acestea aparțin, în cea mai mare parte, seriei alcanilor, dar conțin și alchene.

Diferitele faze ale reacției sunt probabil următoarele:



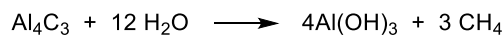
Atât moleculele CO cât și intermediarii cu valențe nesatisfăcute, precum și hidrogenul, se găsesc în stare chimiosorbită (p. 219).

3. *Hidrogenarea* multor combinații organice conduce la hidrocarburi saturate. Unul din mijloacele întrebuințate pentru a efectua asemenea hidrogenări este acidul iodhidric conc. (cca. 80%) la 180-200°, cu sau fără adaos de fosfor roșu. Reacția se realizează, de obicei, în tuburi de sticlă închise la flacără, în care se stabilește, la încălzire, o presiune mare (M. Berthelot). Intermediar, în aceste reacții, se formează derivați iodurați care, la temperatură mai înaltă, sunt reduși. În cazul unui alcool reacția se formulează:

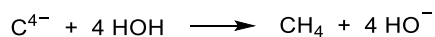


O metodă generală, mult întrebuințată pentru obținerea alcanilor, constă în hidrogenarea alchenelor, cu hidrogen molecular, în prezență de catalizatori (v. “Alchene”).

4. *Hidroliza carburilor metalice*. Carburile de aluminiu și de beriliu reacționează energic cu apă sau acizi diluați și dau metan:



În carburile de aluminiu și beriliu, carbonul este conținut sub formă de ioni  $\text{C}^{4-}$ , instabili în prezența apei:

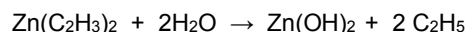


Carburile metalelor alcaline și cele de Ca, Sr și Ba conțin ionul  $\text{C}_2^{2-}$  și dau, prin descompunere cu apă, acetilenă (v. p. 285).

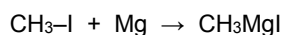
Carburile metalelor tranziționale sunt fie complet rezistente față de apă și de acizi (de ex.  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$  și alte carburi interstițiale), fie reacționează cu  $\text{HCl}$  dând hidrogen și metan în cantități egale ( $\text{Mn}_3\text{C}$ ) sau hidrogen împreună cu un amestec de hidrocarburi gazoase, lichide și chiar solide ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}$ ).



5. *Compușii organo-metalici* ai metalelor ușoare se descompun cu apa dând hidrocarburi (Frankland, 1849):



Compușii organo-magnezieni se obțin deosebit de ușor prin tratarea derivaților halogenați cu magneziu, în soluție de eter anhidru (V. Grignard, 1901):



Prin reacția compușilor organo-magnezieni cu apă se formează hidrocarburi:

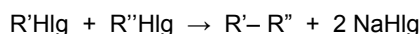


Metoda se rezumă deci la înlocuirea atomului de halogen, din compusul halogenat inițial, printr-un atom de hidrogen.

6. Prin *reacția compușilor halogenați cu sodiu metallic* (Wurtz, 1855) se elimină halogenul din moleculă și se obțin hidrocarburi. Astfel, din iodmetan se obține etan, din iodetan, butan etc:

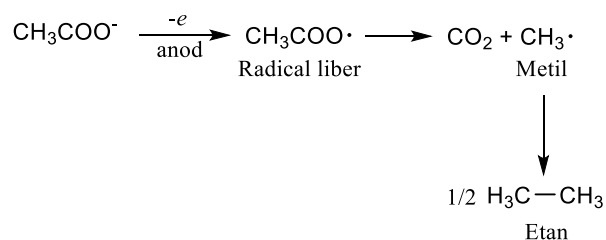


Metoda aceasta se aplică mai ales pentru prepararea unor hidrocarburi cu molecule compuse din două jumătăți identice. Pentru a obține molecule cu structură nesimetrică ar trebui să se pornească de la un amestec conținând doi compuși halogenați diferiți:



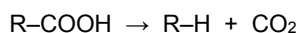
În acest caz, în afară de moleculele dorite, se mai obțin și molecule  $\text{R}'\text{--R}'$  și  $\text{R}''\text{--R}''$ , așa că produsul final al reacției este un amestec de trei substanțe, ceea ce scade valoarea preparativă a metodei.

7. *Sinteza anodică a alcanilor* (H. Kolbe, 1849) constă în electroliza sărurilor de sodiu ale acizilor organici, în soluție apoasă concentrată. Din acetat de sodiu, de ex., se obține etan și bioxid de carbon. Mecanismul reacției este redat de următoarea schemă (v. și cap. "Radicali liberi cu viață scurtă"):



Ionul  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  pierde la anod sarcina sa electrică și trece în radicalul liber  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ . Acesta, fiind nestabil, se descompune în  $\text{CO}_2$  și radicalul liber  $\text{CH}_3\cdot$ , care se stabilizează prin combinare cu un radical asemănător dând  $\text{CH}_3\text{--CH}_3$ . La catod se degajă hidrogen.

8. O metodă generală pentru prepararea hidrocarburilor constă în eliminarea unei molecule de bioxid de carbon din molecula unui acid:

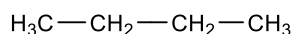


Această reacție, numită *decarboxilare*, se realizează ușor în unele clase de acizi. La acizii monocarboxilici saturați însă ea are loc, cu randament acceptabil, numai la acidul acetic. Pentru a obține de ex. metan este nevoie să se calcineze acetatul de sodiu cu un exces de hidroxid alcalin (calce sodată):

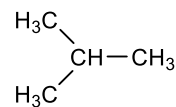


**Proprietăți fizice.** Primii patru termeni din seria omoloagă a alcanilor, metanul, etanul, propanul și butanul sunt gazoși la temperatura obișnuită. Termenii mijlocii sunt lichizi, iar cei superiori solizi, după cum se poate vedea, pentru alcanii normali, din tabela 22. Punctele de fierbere arată creșterea normală pentru o serie omoloagă (v. și p. 143).

Punctele de fierbere ale izoalcanilor sunt fără excepție mai scăzute decât ale alcanilor normali cu același număr de atomi de carbon. O catenă laterală provoacă o scădere a punctului de fierbere cu atât mai mare cu cât este mai apropiată de marginea catenei principale. Două catene laterale provoacă o scădere mai mare decât una singură; scăderea este și mai mare când cele două catene sunt legate de același atom de carbon al catenei principale. Ca exemple menționăm *butanii* izomeri:

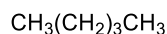


*n*-Butan, p.f. -0,5°

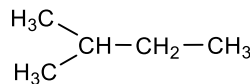


*i*-Butan, p.f. -11,7°

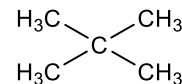
*pentanii* izomeri:



*n*-Pentan, p.f. +36,1°

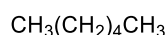


*i*-Pentan, p.f. 27,8°

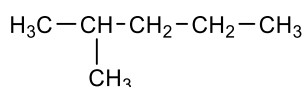


Tetrametilmetan  
(Neopentan), 9,4°

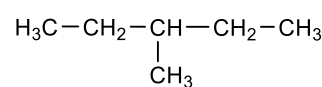
și *hexanii* izomeri:



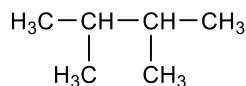
*n*-Hexan, 68,6°



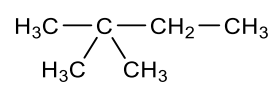
2-Metilpentan, 60,3°



3-Metilpentan, 63,3°



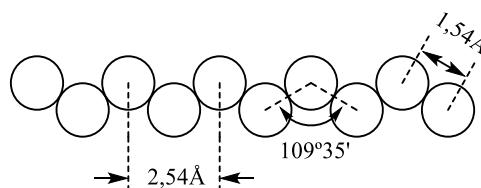
2,3-Dimetilbutan, 58,0°



2,2-Dimetilbutan, 49,7°  
(Neohexan)

În stare cristalizată, catenele alcanilor normali au, după cum s-a stabilit prin metoda razelor X, forme în zigzag, atomii C fiind așezați în același plan, iar unghiul de valență fiind aproximativ acela al tetraedrului regulat (fig. 51). În cristal aceste molecule sunt așezate paralel, la cea mai mică distanță posibilă unele de altele, ca un mănunchi de nuiele regulat. În stare topită, din cauza rotației libere a legăturilor C-C, moleculele ar putea avea orice forme, variind între cea de mai jos și forma unei spirale. Este interesant că ele păstrează și în stare topită, în marea lor majoritate, forma în zigzag.

Fig. 51. Așezarea în zigzag  
a atomilor de carbon în  
catena unui alcan normal.



Rotația este deci în parte împiedicată. Forma în zigzag este mai stabilă decât oricare dintre celelalte forme posibile, din cauză că are conformația *anti*-intercalat (v. conformația *d* fig. 3, p. 21).

Alcanii sunt practic insolubili în apă. În alcool, cei inferiori se dizolvă ușor, cei superiori greu. În eter, în hidrocarburi din alte clase și în compuși halogenați se dizolvă ușor.

Densitatea alcanilor este mai mică decât a apei. Ea crește cu numărul de atomi din moleculă (v. tabela 22). Termenii gazoși și cei lichizi ai seriei au miros de benzină, cei solizi sunt inodori și fără gust.

Tabela 22

Constante fizice ale alcanilor normali

Formulă	Nume	p.t.	p.f.	$d_4^{20}$
CH <sub>4</sub>	Metan	-182,5°	-161,6°	0,424*
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etan	-183,2	- 88,6	0,546*
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propan	-187,6	- 42,2	0,585*
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Butan	-138,3	- 0,5	0,579
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Pentan	-129,7	+ 36,1	0,626
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hexan	- 95,3	68,8	0,659
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Heptan	- 90,6	98,4	0,684
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Octan	-- 56,8	125,7	0,703
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Nonan	- 53,6	149,5	0,718
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Decan	- 30,3	173,0	0,730
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Undecan	- 25,6	195,8	0,740
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Dodecan	- 9,6	214,5	0,749
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Tridecan	- 6,0	234	0,757
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Tetradecan	+5,5	252,5	0,764
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Pentadecan	10	270,5	0,769
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Hexadecan (cetan)	18,1	287	0,775**
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Octadecan	28,0	317	0,777**
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	Eicosan	36,5	344	0,778
C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	Pentacosan	53,3	259/15 mm	-
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	Triacontan	65,9	304/15 mm	0,780
C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	Pentatriacontan	74,6	331/15 mm	0,781
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	Tetracontan	80,8	-	-
C <sub>50</sub> H <sub>102</sub>	Pentacontan	93,0	421/15 mm	0,942
C <sub>60</sub> H <sub>122</sub>	Hexacontan	98,9	-	-
C <sub>70</sub> H <sub>142</sub>	Heptacontan	105,3	-	-
C <sub>100</sub> H <sub>202</sub>	Hectan	115,4	-	-

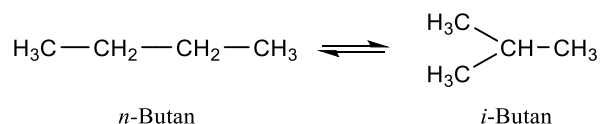
\* La punctul de fierbere; \*\* la punctul de topire.

**Proprietăți chimice.** Vechiul cuvânt “parafină” (de la *parum affinis* = puțin înrudit) exprimă mica reactivitate a acestor compuși. Cercetările recente au arătat însă că alcanii sunt inerti numai față de reactivii ionici, de ex. de baze, de acizii minerali nu prea tari și de agenții oxidanți în soluție apoasă; ei iau însă parte relativ ușor la reacții cu atomi și radicali liberi și suferă transformări considerabile sub acțiunea catalizatorilor electrofili.

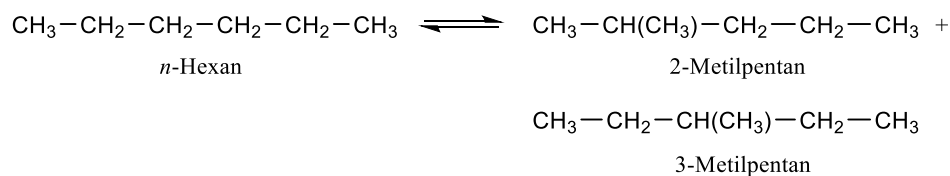
1. La încălzire, alcanii sunt relativ stabili până pe la 300-400° (metanul chiar până pe la 800°). Peste aceste temperaturi, ei se transformă în mod caracteristic și trec în alte clase de hidrocarburi (v. “Descompunerea termică a hidrocarburilor”).

2. Prin eliminare de hidrogen (dehidrogenare), în cataliză heterogenă, alcanii inferiori (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) se transformă în alchene, iar cei cu catene mijlocii (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>), în hidrocarburi aromatice (v. “Alchene” și “Hidrocarburi din seria benzenului”).

3. Clorura și bromura de aluminiu acționează catalitic asupra hidrocarburilor saturate producând, la temperaturi relativ joase, 50-100°, o izomerizare a catenei în reacție reversibilă, până la stabilirea unui echilibru (Nenițescu și A. Drăgan, 1933):



Reacția a fost aplicată mai târziu la butan și la pentan:



Echilibrul poate fi atins deopotrivă pornind de la *n*-butan sau de la *i*-butan. Conținutul în izobutan al amestecului în echilibru este de cca. 80%; la alcanii mai înalți proporția de izoalcan la echilibru este însă mai mică.

Paralel cu această izomerizare, clorura de aluminiu mai produce și o rupere a moleculei de alcan. Astfel, prin tratarea *n*-heptanului cu clorură de aluminiu la 100°, se obține un amestec de alcani și izoalcani cu molecule mai mici, anume hexani, pentani, butani și propan, alături de alchene; formarea acestora din urmă furnizează hidrogenul necesar ruperii moleculei. (Despre mecanismul acestor reacții v. cap. “Cationi și anioni organici”).

4. Oxidarea alcanilor, la temperatură ridicată, cu aer sau oxigen, ducând la bioxid de carbon și apă (arderea) este o reacție de mare importanță practică, fiindcă pe ea se bazează întrebuințarea combustibililor gazoși și lichizi ca izvor de energie (v. cap. “Petrolul”).

Oxidarea alcanilor cu aer sau oxigen poate fi condusă și în condiții mai blânde, obținându-se compuși organici oxigenați. Astfel, prin oxidarea metanului cu aer, la presiune normală, se obține

formaldehidă (v. amănunte p. 662), iar la 150 at și 400° produsul principal este metanolul. Etanul oxidat cu aer, la 280° și 100 at, dă un amestec de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  și  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , alături de cantități mai mici de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Prin oxidarea cu aer a alcanilor superiori solizi se produc și rupeți ale moleculelor, obținându-se acizi monocarboxilici (v. cap. "Acizi monocarboxilici"). Toate aceste reacții se aplică industrial.

Față de agenții oxidanți puternici, cum sunt permanganatul și dicromatul de potasiu, alcanii sunt extrem de stabili.

5. Cu clorul și bromul, alcanii dau produși de substituție. Astfel, din metan și clor se obține un amestec de clormetan  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , diclormetan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , triclorometan (cloroform)  $\text{CHCl}_3$  și tetraclorometan  $\text{CCl}_4$ , alături de acid clorhidric. Din alcanii mai înalți se obțin, la fel, compuși mono- și polihalogenați.

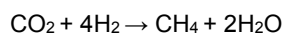
6. De asemenea, alcanii reacționează cu acidul azotic, la temperatură înaltă, dând nitro-derivați.

**Reprezentanți mai importanți ai clasei.** Alcanii sunt mult răspândiți în natură atât cei ușori, cât și cei mai grei. Ei sunt componente principale ale petrolului (v. cap. "Petrolul"). Gazele care însoțesc petrolul sunt compuse numai din alcani inferiori, metan, etan, propan, butan și izobutan.

*Metanul.* În scoarța pământului se găsesc zăcămintele de metan curat sau amestecat cu alte hidrocarburi. Țara noastră este bogată în zăcămintele de metan. În minele de cărbuni se degajă de asemenea metan.

La fermentarea prin bacterii (putrezirea) a unor resturi animale și mai ales vegetale, în condiții anaerobe, în fundul lacurilor, se formează metan ("gaz de baltă", Volta, 1778). Procesul acesta de putrezire se folosește astăzi, în condiții controlate, pentru a face nevătămătoare deșeurile organice din apele de scurgere ale marilor orașe. Cantitățile însemnate de metan, care se degajă, servesc drept gaz combustibil.

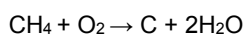
Cercetarea acestui proces biochimic a dus la neașteptata descoperire că metanul se poate forma și prin reducerea bioxidului de carbon:



Bacteriile care efectuează acest proces se găsesc în sol sau în nămolurile de putrezire din bălți. Unele specii din aceste bacterii pot utiliza chiar hidrogen molecular, altele folosesc hidrogenul cedat de substanțele organice (zaharuri, proteine) supuse fermentației. Alte bacterii (de ex. *Bacterium aliphaticum*) folosesc alcani atât inferiori cât și superiori, pentru construirea substanțelor propriului lor organism.

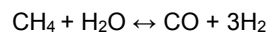
În gazul de iluminat și de cocserie se găsește metan în proporție de cca. 20-30%, alături de hidrogen (50%) și de hidrocarburi din alte clase (2-4%). Din gudroanele de la distilarea uscată a anumitor cărbuni bruni se obțin alcani superiori solizi, în totul asemănători cu cei din petrol.

Metanul servește în cantități mari drept combustibil gazos cu mare putere calorică (8560 kcal/m<sup>3</sup>). Ars cu cantități insuficiente de aer, în instalații speciale, metanul dă naștere unui carbon fin divizat:

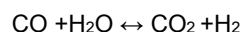


Hidrocarburile superioare se comportă la fel. Acest “negru de fum” este un ingredient prețios pentru fabricarea anvelopelor de automobile.

Trecut împreună cu vapori de apă peste un catalizator de nichel la cca. 850°, se obține un amestec de hidrogen și oxid de carbon, ce poate servi drept gaz de sinteză (v. p. 224 și 451):



Prin trecerea acestui amestec peste un catalizator de oxid de fier, la 450°, oxidul de carbon este convertit la bioxid de carbon:



Hidrogenul astfel obținut se utilizează la fabricarea amoniacului și pentru alte scopuri.

Metanul mai servește ca materie primă pentru fabricarea acetilenei, a celor patru clorometani și a acidului cianhidric, după cum se va arăta în capitolele respective.

Omologii metanului sunt de asemenea utilizați în sinteze chimice, de ex. sunt transformați în alchene prin dehidrogenare sau în cloralkan, prin clorurare. Câteva exemple vor fi indicate mai departe.

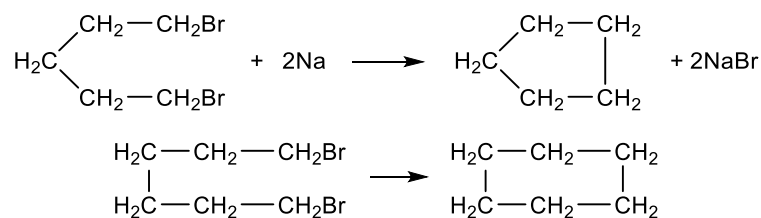
O sursă naturală abundentă de alcani este petrolul. *Paraфина din petrol* este un amestec de *n*-alcani cca. C<sub>20</sub>-C<sub>28</sub>.

## II. HIDROCARBURI SATURATE CICLICE (CICLOALCANI SAU CICLOPARAFINE)

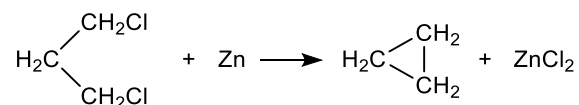
Hidrocarburile saturate ale căror catene sunt închise sub formă de *cerc* sau *inel* se numesc *cicloalcani*, din cauza mării lor asemănări cu alcanii. Termenii seriei omoloage a cicloalcanilor au formula generală C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. Molecula unui cicloalcan conține deci doi atomi de hidrogen mai puțin decât alcanul cu un număr egal de atomi de carbon. Numele cicloalcanilor se formează adăugând particula *ciclo*, înaintea numelui alcanului cu același număr de atomi de carbon.

**Metode de preparare.** Multe dintre metodele pentru obținerea cicloalcanilor pornesc de la substanțe aciclice care, printr-o reacție potrivită, *se ciclizează*. Când asemenea reacții de ciclizare pot servi la prepararea mai multor termeni din seria omoloagă a cicloalcanilor, se observă că reacția decurge cel mai ușor și dă randamentele cele mai mari la formarea ciclurilor de cinci și șase atomi (derivați ai ciclopentanului și ai ciclohexanului). Pentru formarea ciclurilor mai mari și mai mici decât acestea, reacția decurge mai greu (viteza de reacție este mai mică) și cu randamente mai mici.

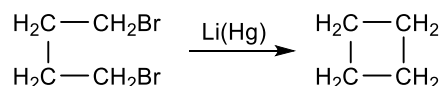
1. Dibrom-alkanii reacționează intramolecular cu sodiu metalic sau cu zinc, în felul reacției Wurtz (p. 225). Din 1,5-dibrompentan se obține ciclopentanul; din 1,6-dibromhexan, ciclohexanul:



1,3-Dibrompropanul și 1,3-diclorpropanul reacționează la fel și dau ciclopropanul:

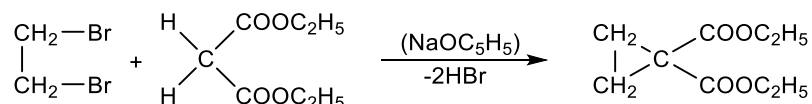


Reacția decurge în mod asemănător în seria ciclobutanului:



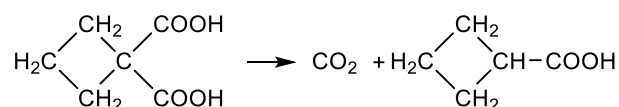
Din 1,7-dibromheptan se obține, în mod asemănător, cicloheptanul, cu randament mic. Cicluri mai mari nu s-au putut obține prin această metodă.

2. O metodă generală (W. H. Perkin jr., 1883) pentru obținerea acizilor din clasa cicloalcanilor constă în tratarea dibrom-alkanilor cu ester malonic, în prezența etoxidului de sodiu. În aceste condiții se formează, din ester malonic și dibrometan, esterul acidului ciclopropan-dicarboxilic (privitor la mecanismul acestei reacții v. “Malonatul de etil”):



În mod asemănător se obține din 1,3-dibrompropan, esterul acidului ciclobutan-dicarboxilic; din 1,4-dibrombutan, esterul acidului ciclopentan-dicarboxilic și din 1,6-dibromhexan esterul acidului cicloheptan-dicarboxilic.

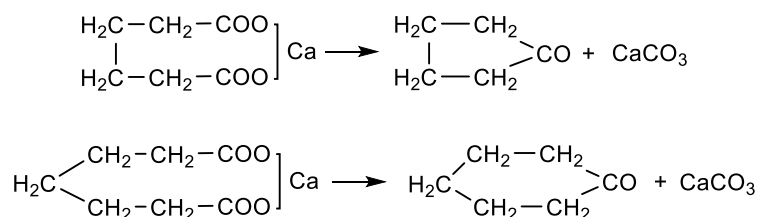
Prin hidroliză acești esteri trec în acizii dicarboxilici respectivi, care pierd ușor, când sunt încălziți, o moleculă de bioxid de carbon, ca toți derivații acidului malonic, și dau monoacizii cicloalcanilor. Așa de ex., din esterul acidului ciclobutan-dicarboxilic se obține întâi acest acid liber și apoi acidul ciclobutan-carboxilic:



Din acidul ciclobutan-carboxilic s-a preparat ciclobutanul prin reacții care vor fi expuse în alt loc.

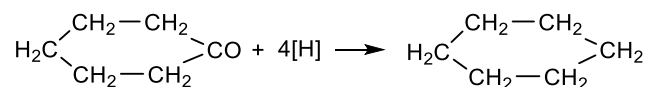
3. O reacție cu întinse aplicații constă în ciclizarea acizilor dicarboxilici cu mai mult de cinci atomi de carbon în moleculă. Sărurile de calciu ale acestor acizi dau, când sunt distilate uscat,

cetonele cicloalkanilor (W. Wislicenus, 1883). Astfel, din sarea de calciu a acidului adipic, care are șase atomi de carbon, se obține ciclopentanona; din sarea de calciu a acidului pimelic, cu șapte atomi de carbon, se obține ciclohexanona:

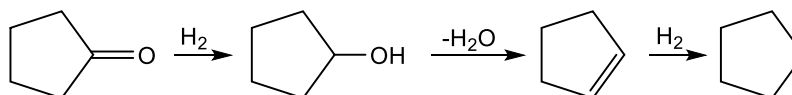


Randamentele cele mai bune se obțin, în această sinteză, cu acizi având carboxilii în pozițiile 1,6 și 1,7, care duc la cetone ciclice cu cinci și cu șase atomi de carbon. Acidul glutaric (carboxilii în 1,5) nu formează nicio urmă de ciclobutanonă când este distilat uscat, ci dă alți produși de descompunere. Metoda poate fi extinsă însă la prepararea cetonelor cu cicluri mai mari (v. mai departe).

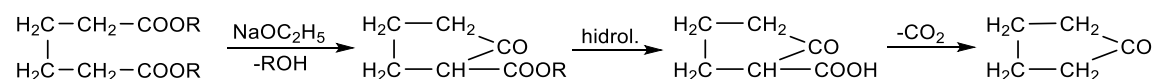
Cetonele ciclice se pot transforma în cicloalkanii corespunzători prin mai multe metode. Una din cele mai simple constă în reducerea grupei cetonice cu zinc amalgamat și acid clorhidric (metoda Clemmensen). Din ciclohexanonă se obține astfel ciclohexan:



O altă metodă constă în reducerea cetonei până la alcoolul respectiv prin deshidratarea acestuia se obține cicloalchena, care hidrogenată catalitic trece în cicloalcan:



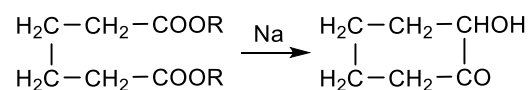
4. Esterii acizilor dicarboxilici suferă, sub acțiunea etoxidului de sodiu sau a sodiului metalic, reacții de condensare intramoleculare, ducând la *esteri β-cetonici ciclici* (W. Dieckmann, 1894). Aceștia trec, prin hidroliză, în acizii (β-cetonici liberi, extrem de nestabili, ce se decarboxilează spontan (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):



Reacția aceasta face parte din clasa importantă a condensărilor de esteri, al căror mecanism va fi descris în alt loc (vol. II). Ea dă randamente bune numai la obținerea de esteri β-cetonici cu inele ciclopentanice și ciclohexanice.

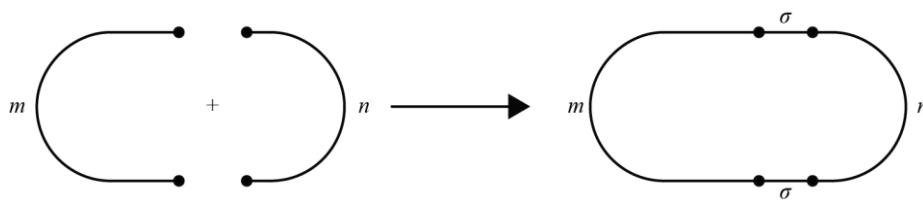


5. Condensarea aciloinică, o reacție generală a esterilor (vol. II), se poate aplica la esterii acizilor dicarboxilici, de ex. ( $R = C_2H_5$ ):



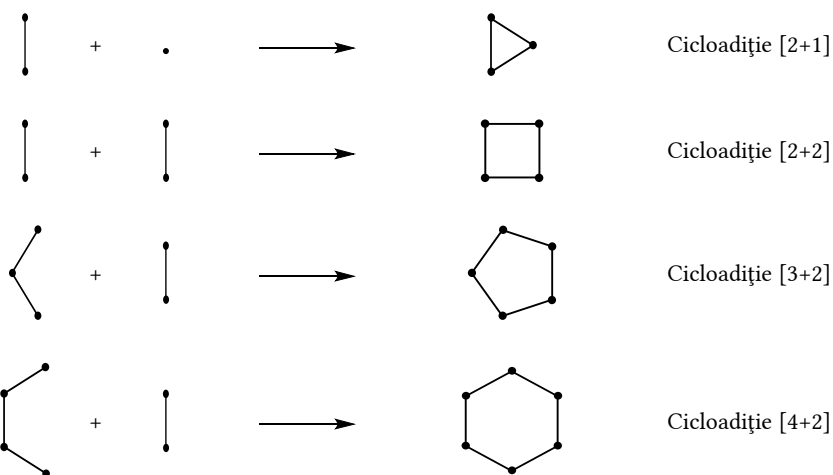
Hidroxi-cetonele numite *aciloine*, astfel obținute, se pot transforma în alți derivați ai cicloalcanilor. Se pot obține prin această metodă aciloine ciclice cu inele de toate mărimile de la  $C_5$  în sus.

6. Compuși ciclici se formează într-o mare varietate de *reacții de cicloadiție*. Acestea sunt reacții în care una, două, sau mai multe molecule se combină, fără eliminare, pentru a da naștere unui sistem ciclic. Cicloadițiile în care reacționează două molecule constituie cazul cel mai des întâlnit. Dacă moleculele celor doi reactanți participă la reacție cu  $m$ , respectiv  $n$  atomi, produsul format conține un ciclu de  $m+n$  atomi. Reacțiile acestea pot fi reprezentate schematic în felul următor:



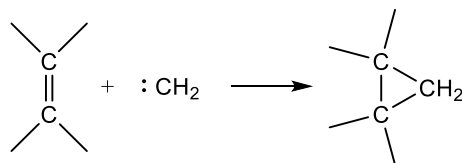
După cum se observă, în cursul reacției, pentru formarea produsului ciclic, se dezvoltă în reactanți două legături  $\sigma$  noi.

Reacțiile de cicloadiție de tipul descris mai sus se pot clasifica după numărul atomilor ( $m, n$ ) cu care participă fiecare reactant la formarea ciclului. În tabela de mai jos sunt redată câteva tipuri de reacții de cicloadiție:



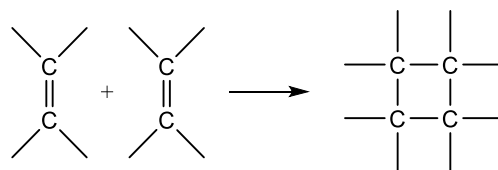
Reacțiile de cicloadiție fac parte din clasa *reacțiilor periciclice*, care vor fi tratate în vol. II.

Compuși cu inel ciclopropanic se obțin prin reacția de cicloadiție [2+1] a carbenelor la alchene:

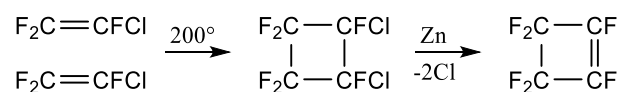


Despre metodele de obținere ale carbenelor și reacțiile lor cu alchenele, v. p. 390.

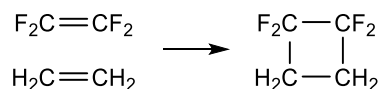
Derivați ai ciclobutanului se formează în reacțiile de cicloadiție [2+2] ale alchenelor (ciclodimerizare):



Alchenele simple nu reacționează în acest mod, ci numai acelea cu duble legături reactive, cum sunt: alenele (S. V. Lebedev, 1913), cetenele, unele cetone nesaturate și unii acizi nesaturați (de ex. acidul cinamic, care dă sub acțiunea luminii acizi difenil-ciclobutan dicarboxilici, v. p. 779). Dimerizările de acest tip se efectuează sub acțiunea luminii, mai rar la încălzirea substanțelor, fără catalizatori. Deosebit de ușor reacționează astfel *fluor-alchenele*, ca:  $F_2C=CF_2$ ,  $F_2C=CFCl$  și  $F_2C=CCl_2$ , de ex.:



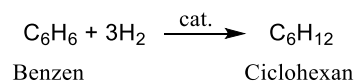
Fluor-alchenele reacționează, în mod similar, cu alchene conținând duble legături reactive și chiar cu alchene simple:



O metodă cu aplicații numeroase și variate pentru obținerea derivaților ciclohexanului este “sinteza dien”, o reacție de cicloadiție [4+2] care va fi descrisă mai departe (v. p. 298).

Despre cicloadițiile [3+2] dipolare (1,3-dipolare), v. vol. II.

7. O metodă specială pentru prepararea ciclohexanului și a derivaților săi constă în hidrogenarea catalitică a benzenului și a altor compuși aromatici:



Derivații benzenului fiind ușor accesibili, metoda aceasta are o mare valoare practică. Din metilbenzen (toluen), se obține metilciclohexanul și, în general, din omologii benzenului se obțin omologii corespunzători ai ciclohexanului. Numele de “combinații hidroaromatice”, care se dă adesea derivaților ciclohexanului, provine din această înrudire între cele două clase de substanțe.

**Proprietăți fizice.** Primii doi termeni din seria cicloalcanilor, ciclopropanul și ciclobutanul, sunt gaze la temperatura obișnuită (tabela 23), ca și derivații corespunzători din seria alcanilor. Termenii mijlocii ai seriei sunt lichizi, iar cei superiori, solizi. Temperaturile de fierbere ale cicloalcanilor sunt mai ridicate față de ale alcanilor sau alchenelor cu același număr de atomi de carbon în moleculă. De asemenea, densitățile au valori mai mari (cu aproape 0,12) decât ale alcanilor cu catenă normală corespunzători.

Tabela 23

Constante fizice ale cicloalcanilor

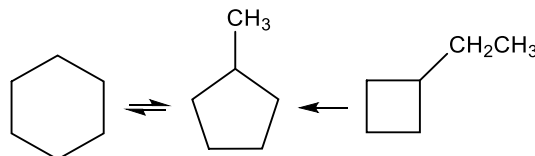
Formulă	Nume	p. t.	p. f.	$d_4^{20}$
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Ciclopropan	-126,9°	-33,3°	-
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Ciclobutan	-90,7	+ 12,9	0,703
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Ciclopentan	-93,8	49,3	0,751
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Metilciclopentan	-142,4	71,8	0,747
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Ciclohexan	+6,5	80,7	0,779
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Metilciclohexan	-126,6	100,9	0,769
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Cicloheptan	-12	117	0,810
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	Ciclooctan	+14,2	146	0,839
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	Ciclononan	-	170	-
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Ciclododecan	+9,6	201	-
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Ciclotetradecan	61	-	-
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	Ciclotetradecan	53	-	-
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	Ciclopentadecan	37	-	-
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	Ciclohexadecan	57	-	-
C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Cicloheptadeoan	63	-	-
C <sub>26</sub> H <sub>52</sub>	Ciclohexacosan	43	-	0,847
C <sub>30</sub> H <sub>60</sub>	Ciclotriacontan	56	-	0,854
C <sub>34</sub> H <sub>68</sub>	Ciclotettratriacontan	66	-	0,856

**Proprietățile chimice și stabilitatea cicloalcanilor.** Cicloalkanii au caracter saturat, la fel ca alcanii; ca și aceștia dau reacții de substituție, de ex. pot fi halogenați (p. 418) și nitrați (p. 536). Excepție fac cicloalkanii cu cicluri mici, în special derivații ciclopropanului, care au, în unele dintre reacțiile lor, caracter nesaturat, după cum se va arăta mai departe.

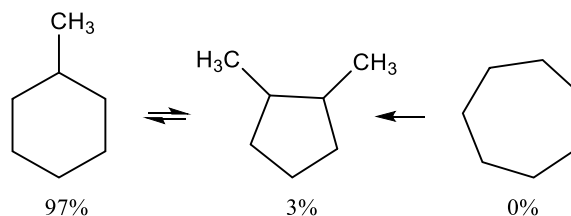
O particularitate a cicloalcanilor este aceea că proprietățile lor chimice (și multe proprietăți fizice) nu cresc sau scad monoton, de-a lungul seriei omoloage, ca în seria alcanilor și în multe alte serii omoloage, ci prezintă unele proprietăți caracteristice, depinzând de mărimea ciclului. De aceea, se obișnuiește să se împartă cicloalkanii în patru grupe, după mărimea ciclurilor: cicloalcani cu cicluri mici (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>), cu cicluri obișnuite (C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>), cu cicluri medii (C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>) și cu cicluri mari (> C<sub>12</sub>).

Vom încerca să scoatem în relief particularitățile diferitelor tipuri de cicloalcani.

1. *Stabilitatea ciclurilor C<sub>5</sub> și C<sub>6</sub>.* Clorura și bromura de aluminiu izomerizează catalitic cicloalcanii, la fel ca în seria alcanilor, producând o lărgire sau o îngustare a ciclului. Astfel, ciclohexanul este transformat, la 30-80°, în metilciclopentan (O. Aschan, 1902; N. D. Zelinski, 1932):



Reacția nu decurge cantitativ de la stângă la dreapta, ci se oprește când amestecul conține cca. 75% ciclohexan și 25% metilciclopentan; la același amestec se ajunge pornindu-se de la metilciclopentan. În prezența halogenurilor de aluminiu se stabilește deci *un echilibru* între cele două hidrocarburi (Nenițescu și I. Cantuniari, 1933). După cum se știe, echilibrele chimice (mai exact constantele de echilibru) nu sunt influențate de catalizator, nici de mecanismul de reacție, ci numai de stabilitatea termodinamică a celor două componente (și de temperatură). Din faptul că se obține, în experiența de mai sus, un amestec în echilibru de ciclohexan și metilciclopentan se poate conchide că inelele C<sub>6</sub> și C<sub>5</sub> sunt aproximativ la fel de stabile. Concluzia aceasta rămâne calitativ valabilă și pentru echilibrul dintre metilciclohexan și dimetilciclopentan, deși acest echilibru este deplasat mai mult decât cel precedent (printr-un efect al grupelor metil) în favoarea ciclului C<sub>6</sub>. Cicloheptanul este însă transformat cantitativ în amestecul de echilibru:

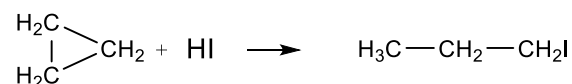
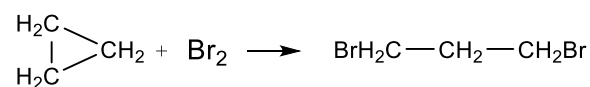


De asemenea, ciclooctanul este transformat cantitativ în dimetilciclohexani. Etilciclobutanul, în mod similar, se transformă, în întregime, în amestecul de echilibru: ciclohexan-metilciclopentan. Se poate conchide că ciclurile C<sub>5</sub>, și C<sub>6</sub> sunt mai stabile decât ciclurile mai mari și mai mici.

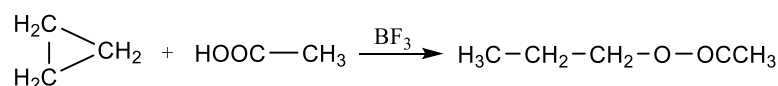
2. *Ciclurile de cinci și de șase atomi de carbon se formează mult mai ușor decât ciclurile mai mici și mai mari.* De aceea, în natură se întâlnesc foarte numeroși derivați ai ciclohexanului și ai ciclopentanului, în timp ce derivații celorlalți cicloalcani se găsesc mult mai rar. Singurii cicloalcani identificați până astăzi în petrol sunt derivați ai ciclopentanului și ciclohexanului. Reacțiile generale de preparare, prin care se obțin cicluri de diferite mărimi, dau randamente mult mai mari la ciclurile C<sub>5</sub> și C<sub>6</sub>, decât la ciclurile mai mari și mai mici. Astfel, în reacția de ciclizare a acizilor dicarboxilici (p. 231), efectuată în fiecare caz în condiții optime (de ex. folosind săruri de toriu, ceriu sau itriu, pentru obținerea cetonei cu cicluri mari) (L. Ruzicka), se obțin următoarele randamente: C<sub>3</sub> și C<sub>4</sub> 0%; C<sub>5</sub> și C<sub>6</sub> peste 80%; C<sub>7</sub> 50%; C<sub>8</sub> 20%; C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> 0,1-0,2%; C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>

cca. 2% (ajungând până la 8% la C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub>). Cauzele acestor variații ale randamentului, în raport cu mărimea ciclului, vor fi discutate mai departe.

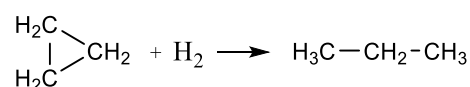
3. *Reacții specifice ale ciclurilor mici.* Ciclopropanul reacționează cu bromul la lumină și cu acidul iodhidric, la cald, dând prin deschiderea ciclului produși de adiție aciclici (G. Gustavson, 1887; N. M. Kijner, 1897):



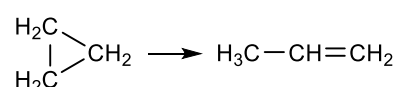
Adiția acizilor mai slabi este catalizată de halogenurile de aluminiu și de bor, de ex. a acidului acetic de fluorura de bor:



Trecut împreună cu hidrogen, peste un catalizator de hidrogenare, cum este nichelul, la 80°, se formează propan:



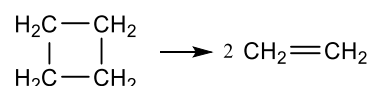
Ciclopropanul trecut peste catalizatori acizi, ca acidul fosfor-wolframic sau SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la 130°, se transformă în propena izomeră cu el (V. N. Ipatiev):



Izomerizări similare ducând la alchene suferă și derivații ciclopropanului cu structură mai complicată.

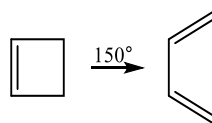
Ciclobutanul este mult mai puțin reactiv decât ciclopropanul, asemănându-se mai mult cu cicloalcanii superiori. Ciclobutanul nu reacționează prin deschidere de ciclu cu halogenii, nici cu hidracizii. Inelul său se rupe la hidrogenarea catalitică, însă numai la 120°, dând *n*-butan (inelul ciclopentanului nu se deschide, în această reacție, decât peste 300°; N. D. Zelinski).

Trecut, în stare de vapori, prin tuburi încălzite la 420-460°, ciclobutanul suferă o descompunere în două molecule de etenă (inversa reacției de cicloadiție [2+2]):



Stereochimia deschiderii inelului, la ciclobutenele substituie, va fi discutată în alt loc (v. vol. II, "Reacții electrociclice").

Ciclobutena dă, la descompunere termică, butadienă:



4. Ciclopropanul se distinge și prin unele *proprietăți fizice*, de ceilalți cicloalcani. Spectrul său în ultraviolet prezintă o bandă la 190 mμ, în aceeași regiune ca alchenele simple, în timp ce ceilalți cicloalcani, ca și alcanii, nu absorb la lungimi de undă mai mari de 150 mμ.

Caracterul nesaturat al inelului ciclopropanic se manifestă și prin unele semne de conjugare cu duble legături C=C, C=O și cu inele benzenice (deplasarea benzii de absorbție din spectrul ultraviolet, spre lungimi de undă mai mari, exaltația refracției moleculare etc.) (N. M. Kijner, 1911; C. E. Boord, 1949), precum și prin comportarea la hidrogenare a sistemului vinil-ciclopropanic (B. A. Kazanski, 1956).

Clorciclopropanul are un moment electric de 1,76 D, mai mic decât momentul clorciclopentanului (2,08 D) și al clorurii de izopropil (2,15 D), ceea ce de asemenea indică un efect de conjugare analog celui întâlnit la clorura de vinil (p. 88).

5. *Stabilitatea termodinamică a inelelor cicloalcanice.* Conținutul caloric (entalpia), dedus din căldurile de ardere, este un bun criteriu pentru evaluarea stabilității inelelor. În tabela 24, căldurile de ardere molare sunt raportate, pentru comparație, la o grupă CH<sub>2</sub>. După cum se vede, ciclohexanul este cicloalcanul cel mai sărac în energie; căldura de ardere pe grupa CH<sub>2</sub>,  $\Delta H_{\text{CH}_2}$  = 157,4 kcal, este practic egală cu a grupei CH<sub>2</sub> din compușii aciclici (v. p. 130). Cicloalcanii cu inele mai mici sau mai mari decât ciclohexanul, până la ciclododecan, sunt mai bogați în energie decât acesta. În special sunt remarcabile căldurile de ardere mari ale ciclopropanului și ciclobutanului. Cicloalcanii cu inele mai mari decât C<sub>12</sub> au însă un conținut caloric egal, în limita erorilor experimentale, cu al hidrocarburilor aciclice.

Tabela 24

Călduri de ardere ale cicloalcanilor

Cicloalcan	Formulă	Căldură de ardere, $\Delta H$ , kcal/mol	Căldură de ardere, $\Delta H_{\text{CH}_2}$ , kcal/CH <sub>2</sub>	$\Delta H_{\text{CH}_2} - 157,4$	Energia excedentară kcal/mol
Ciclopropan	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	409,8	166,6	9,2	27,6
Ciclobutan	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	655,8	163,9	6,5	26,0
Ciclopentan	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	793,0	158,7	1,3	6,5
Ciclohexan	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	944,5	157,4	0	0
Cicloheptan	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	1108,0	158,3	0,9	6,3
Ciclooctan	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	1268,8	158,6	1,2	9,6
Ciclononan	(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>	1428,3	158,7	-1,3	11,7
Ciclododecan	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	-	158,6	1,2	12,0
Cicloudodecan	(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub>	-	158,4	1,0	11,0
Ciclododecan	(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub>	-	157,7	0,3	3,6
Ciclopentadecan	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub>	-	157,5	0,1	~0
Cicloheptadecan	(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub>	-	157,2	-0,2	~0

Aceste diferențe în conținutul în energie corespund cu împărțirea cicloalcanilor în patru grupe, menționate mai sus.

6. *Teoria tensiunii în cicluri.* În inelele cicloalcanilor valențele atomului de carbon (în stare de hibridizare  $sp^3$ ) sunt deviate de la orientarea lor normală (de  $109^\circ 28'$ ). Aceasta produce o *tensiune în ciclu*, care se manifestă prin creșterea conținutului în energie (*energie de tensionare*) și prin deosebiri caracteristice în unele proprietăți fizice și chimice (A. Baeyer, 1885).

În ciclopropan (triunghi echilateral, cu unghiuri de  $60^\circ$ ) fiecare valență a atomului de carbon este deviată cu:

$$\frac{1}{2}(109^\circ 28') = 24^\circ 44'$$

În celelalte cicluri, presupuse plane, devierile valențelor carbonului, calculate în mod similar, sunt:

$n$ în $(CH_2)_n$ :	3	4	5	6	7	15
devierea :	$24^\circ 44'$	$9^\circ 44'$	$0^\circ 44'$	$-5^\circ 16'$	$-9^\circ 51'$	$-23^\circ 16'$

După cum se vede, potrivit teoriei tensiunii, cea mai mare tensiune trebuie să apară în ciclopropan și ciclobutan; ciclopentanul ar trebui să fie lipsit de tensiune, iar ciclohexanul și inelele mai mari dacă ar fi plane, ar trebui de asemenea să fie tensionate, dar în sens opus aceluia din ciclurile mici. În realitate, ciclohexanul și ciclurile mai mari nu prezintă semne de tensiune; teoria tensiunii dă bine socoteala numai de comportarea ciclurilor mici, nu însă și de a ciclurilor mai mari.

S-a semnalat încă de mult (H. Sachse, 1890; E. Mohr, 1918) că această neconcordanță între teorie și faptele observate se poate explica dacă se admite că inelul ciclohexanic și inelele mai mari nu sunt plane, ci au structuri spațiale, astfel încât unghiurile de valență ale atomilor de carbon să nu fie deviate de la valoarea normală, de  $109^\circ 28'$ . Asemenea cicluri sunt firește lipsite de tensiune. Noua teorie mai prevede că inelul ciclohexanic poate apărea sub forma a doi izomeri sterici. Cum asemenea izomeri nu au putut fi obținuți (fiind instabili în cazul cicloalcanilor monociclici) teoria tensiunii, amendată în sensul de mai sus, nu a fost acceptată decât după ce au fost izolați, în cazul unui sistem biciclic, decalina (v. mai departe), izomeri bazați pe legarea spațială diferită a inelelor ciclohexanice (W. Hückel, 1923).

Ipoteza că ciclurile mai mari decât  $C_5$  sunt netensionate este de fapt valabilă riguros numai pentru ciclohexan, căci, după cum rezultă din datele tabelului 24, numai ciclohexanul și ciclurile mai mari decât  $C_{12}$  prezintă o căldură de ardere pe grupă  $CH_2$  egală cu a compușilor aciclici (157,4 kcal). Ciclopentanul și ciclurile medii ( $C_8$ - $C_{11}$ ), deși nu au tensiune internă (sau angulară) de tipul celei întâlnite la ciclopropan și ciclobutan, sunt totuși mai bogați în energie decât ciclohexanul.

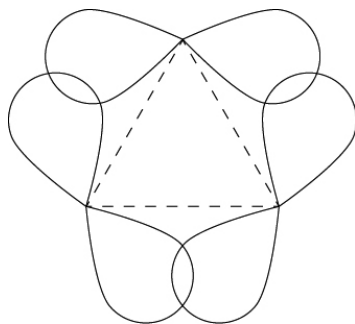


Fig. 52. Orbitalii legăturilor  
C-C din ciclopropan

Conținutul în energie mărit al ciclopentanului și al inelelor medii se datorește unor *efecte de conformație*, ce vor fi discutate mai departe.

**Ciclopropanul și ciclobutanul.** Legăturile C-C în ciclopropan sunt mai scurte (1,526 Å) decât legăturile C-C în compuși saturați obișnuiți (1,54 Å). Energia legăturilor din inelul ciclopropanic fiind mai mică (căldura de ardere fiind mai mare) decât cea normală, ar fi de așteptat ca aceste legături să fie mai lungi. Discordanța se datorește naturii speciale a legăturii C-C

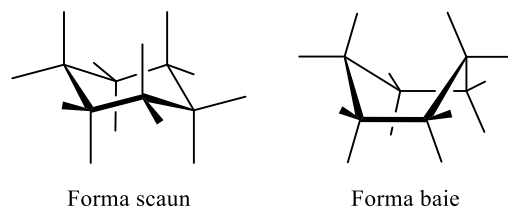
din ciclopropan. Calcule mecanic cuantice au arătat că orbitalii care dau naștere legăturilor C-C din ciclopropan nu sunt deviați până la unghiul de 60°, al unui triunghi echilateral, ci mai puțin. Din cauza aceasta, densitatea maximă de electroni nu este concentrată de-a lungul dreptelor ce unesc atomii de carbon, ca în legăturile  $\sigma$  obișnuite, ci în afara acestora ("legături curbate"; fig. 52). Pe de altă parte și legăturile C-H sunt deviate, unghiul dintre două asemenea legături fiind 116°. Din calcul rezultă că atomul C din ciclopropan se află, în legăturile C-C, într-o stare de hibridizare mai bogată în orbital  $p$ , iar în legăturile C-H, într-o stare mai bogată în orbital  $s$ , decât corespunde hibridizării normale  $sp^3$ . Astfel se explică nesaturarea legăturilor C-C din ciclopropan.

Spre deosebire de ciclopropan, în ciclobutan legăturile C-C (de 1,56 Å) depășesc lungimea normală. La aceasta contribuie, probabil, în afară de diminuarea energiei de legătură prin efectul tensiunii interne, și respingerea dintre atomii C din pozițiile diagonale 1,3; acești atomi sunt situați la numai 2,2 Å unul de altul, în timp ce distanța normală este de 2,54 Å (v. fig. 51). Sunt indicații că inelul ciclobutanic nu este perfect plan, unul din atomii de carbon ieșind din planul celorlalți trei.

**Ciclopentanul.** Unghiul intern al unui pentagon regulat (108°) nu diferă decât foarte puțin de unghiul tetraedric (109°28'). Dacă inelul ciclopentanic ar fi plan, tensiunea angulară ar trebui să fie practic nulă, așa cum prevede teoria tensiunii clasice. Totuși, după cum s-a arătat mai sus, molecula ciclopentanului are o energie excedentară de 6,5 kcal/mol, în raport cu ciclohexanul considerat fără tensiune. Acest efect este datorat respingerii legăturilor C-H din cele cinci grupe  $\text{CH}_2$  vecine din inel, care (într-un inel ciclopentanic plan) ar fi constrânse în conformații *sin-eclipsate*, energetic defavorabile, bogate în energie (v. butanul, fig. 3, p. 21). Din cauza acestor respingeri se nasc în legăturile C-C forțe de torsiune, care constrâng unul din atomii de carbon să iasă în afara planului celorlalți patru, micșorând astfel tensiunea de eclipsare a legăturilor C-H (K. S. Pitzer, 1945). Cei cinci atomi oscilează pe rând în afara planului inelului ("pseudorotație").



**Ciclohexanul.** Sunt posibile două forme izomere, fără tensiune, ale inelului ciclohexanic, în care toți atomii de carbon au unghiuri normale de  $109^{\circ}28'$ , *forma scaun* și *forma baie*.



Acești doi izomeri de conformație au un conținut de energie diferit. Din formule se vede că în forma scaun toate grupele  $\text{CH}_2$  au aranjare intercalată, în timp ce în forma baie patru grupe  $\text{CH}_2$  sunt în poziție eclipsată (v. p. 19). Forma scaun este deci mai stabilă decât forma baie. Din cauza eclipsării legăturilor C-H din forma baie, legăturile C-C suferă o ușoară răsucire, prin care tensiunea de eclipsare a grupelor  $\text{CH}_2$  este atenuată; rezultă o așa-numită *formă baie răsucită* ("twist form"). Forma baie este deci într-o oarecare măsură flexibilă, în timp ce forma scaun este rigidă, căci la aceasta din urmă orice răsucire a unei legături C-C provoacă o creștere a tensiunii de eclipsare și apariția unei mici tensiuni angulare.

Forma scaun este mai stabilă decât forma baie (sau mai exact decât forma "twist") cu 5,5 kcal/mol. La transformarea în forma baie, forma scaun trebuie să treacă o barieră de energie (energie de activare) de 10,5 kcal/mol (cauzată de apariția temporară a unei tensiuni angulare). Această barieră de energie (determinată cu ajutorul spectrului de rezonanță magnetică nucleară) este destul de înaltă pentru ca cele două forme, scaun și baie, să existe ca doi izomeri distincți, dar nu este suficientă pentru a face posibilă izolarea lor. Din spectrele în infraroșu și Raman, precum și prin metoda difracției electronilor s-a stabilit că moleculele ciclohexanului se află, la temperatura camerei, aproape exclusiv în forma scaun (O. Hassel, 1941). Din anumite considerații termodinamice rezultă că numai o moleculă dintr-o mie poate exista temporar în forma baie. Forma baie se întâlnește însă în molecule constrânse steric, de ex. în sisteme cu punte (v. mai departe).

Pentru studiul izomeriei sterice sunt utile *modele moleculare* (după Stuart- Briegleb, Dreiding și altele) cu ajutorul cărora pot fi reproduse, la scară, diferitele conformații posibile ale moleculelor (fără tensiune). În figura 53 este reprodus un astfel de model al formei scaun a ciclohexanului. Privind acest model sau formulele de conformație de mai sus se observă că legăturile C-H sunt de două feluri: șase legături C-H sunt orientate aproximativ paralel cu planul care taie, la jumătate, legăturile C-C din ciclu; acestea au fost numite *ecuatoriale*.

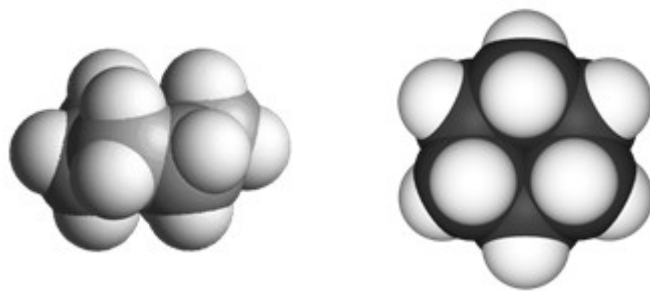
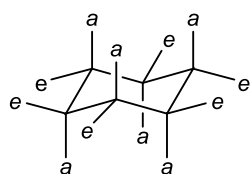
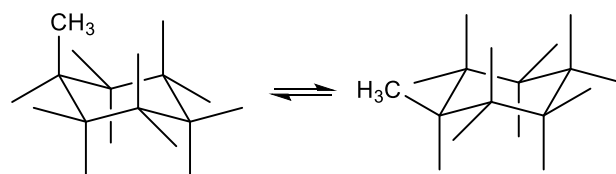


Fig. 53. Model Stuart- Briegleb al moleculei de ciclohexan (forma scaun) privită lateral și axial.

Celelalte șase sunt orientate perpendicular pe acest plan (trei în sus și trei în jos) și au fost numite *axiale*.



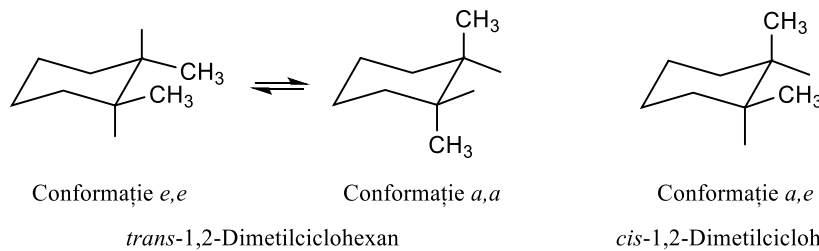
Legături axiale (*a*) și ecuatoriale (*e*) în moleculele ciclohexanului (forma scaun).



Două forme scaun alternative ale ciclohexanului cu grupa metil axială și ecuatorială.

Derivații monosubstituiți ai ciclohexanului, ca de ex. metilciclohexanul, pot exista deci în două forme izomere (conformeri), cu grupa metil ecuatorială respectiv axială. Cele două forme se transformă ușor una în alta, fără desfacerea vreunei legături, prin simpla răsucire a legăturilor C-C din ciclu. Această transformare necesită o foarte mică energie de activare; de aceea, izomerii de acest fel nu pot fi izolați. Conformația ecuatorială este însă cu 1,6-1,8 kcal/mol mai stabilă decât cea axială, fiindcă, în aceasta din urmă, grupa  $\text{CH}_3$  interferează cu atomii H din pozițiile 3 și 5. Prin metoda difracției electronilor s-a dovedit că derivații monosubstituiți ai ciclohexanului au practic numai conformația ecuatorială (O. Hassel, 1953).

Conform stereochemiei clasice, compușii disubstituiți ai ciclohexanului există fiecare în două configurații, *cis* și *trans*. La *trans*-1,2-dimetilciclohexan sunt posibile două conformații:



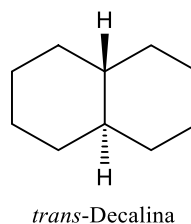
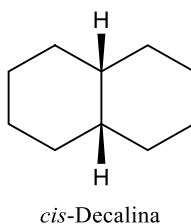
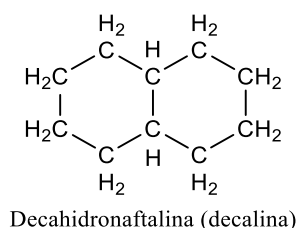
Dintre acestea, evident, prima (*e,e*) este cea stabilă. La *cis*-1,2-dimetil-ciclohexan singura conformație posibilă este *a,e*. Deci *trans*-1,2-dimetilciclo-hexanul este mai stabil decât izomerul *cis*.

Aceeași situație se întâlnește la izomerii *cis-trans* ai 1,4-dimetilciclohexanului, unde de asemenea forma *trans, e,e*, este cea mai stabilă. La 1,3-dimetilciclohexan izomerul *cis* are conformație *e,e*, iar izomerul *trans* are conformație *a,e*. În consecință, la 1,3-dimetilciclohexani (și la alți derivați 1,3-disubstituiți ai ciclohexanului) izomerul *cis* este mai stabil decât izomerul *trans* (contrar prevederilor teoriei stereochemice clasice, bazată pe inele plane).

Fiecare din derivații ciclohexanului disubstituiți *cis*-1,2, *cis*-1,4 și *trans*-1,3, cu substituenți neidentici, poate exista în două conformații *a,e* neidentice; de obicei este preferată acea conformație în care substituentul cel mai voluminos ocupă poziția ecuatorială.

La compușii polisubstituiți ai ciclohexanului, izomeriile conformaționale posibile sunt mai complicate. Reactivitatea diferiților substituenți variază după poziția ocupată, *a* sau *e*. Prin *analiză conformațională*, bazată pe stabilirea poziției substituenților, se pot explica și prevedea multe reacții ale acestor compuși.

**Cis și trans-Decaline.** După cum s-a arătat mai sus, la derivații monociclici ai ciclohexanului izomerii conformaționali prevăzuți de teorie nu pot fi izolați, din cauza ușurinței cu care ei se transformă unii în alții până la echilibru. Izolarea de izomeri conformaționali reușește însă la compușii biciclici, cum este de ex. *decahidronaftalina* (*decalina*), compusă din două inele ciclohexanice.

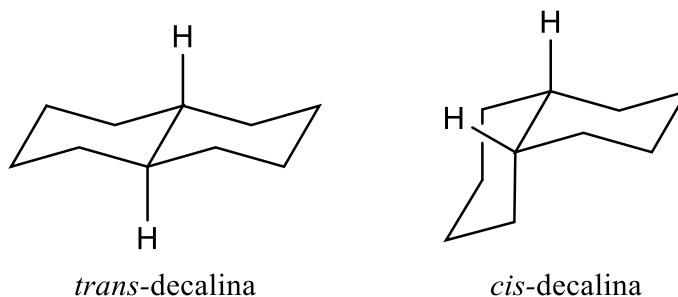


Prin hidrogenarea catalitică a naftalinei (p. 351) se obține un amestec al izomerilor *cis* și *trans*<sup>1</sup> ai decalinei. Aceștia pot fi separați prin distilare fracționată, deoarece au puncte de fierbere (și alte proprietăți fizice) diferite (izomerul *cis*: p. f. 193° și  $d_4^{20}$  0,898; izomerul *trans*: p. f. 185° și  $d_4^{20}$  0,872) (W. Hückel, 1923).

În ambii izomeri, inelele ciclohexanice au conformația scaun (Hassel, 1946) (se crezuse inițial că, în *cis*-decalină, cele două inele au conformație baie). În *trans*-decalină, joncțiunea dintre inele

<sup>1</sup> Orientarea substituenților față de ciclu, se obișnuiește să se reprezinte în formule prin linii pline (legături *cis*) sau linii pline și punctate (legături *trans*) (v. exemple și la p. 298, 461)

are loc prin două legături ecuatoriale; în consecință cei doi atomi H (din pozițiile *angulare*) au conformații axiale. În *cis*-decalină joncțiunea inelelor se face printr-o legătură axială și una ecuatorială; de aceea cei doi atomi H, din pozițiile angulare au conformații *a,e*.



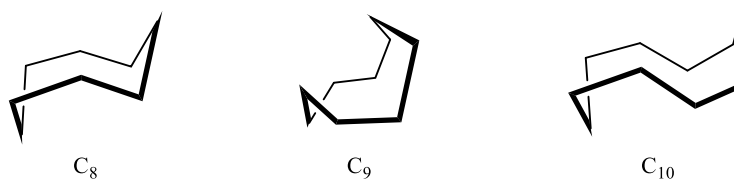
*trans*-Decalina este mai stabilă decât *cis*-decalina, cu 2,1 kcal/mol (valoare dedusă din căldurile de ardere). *cis*-Decalina se transformă ireversibil în *trans*-decalină, sub acțiunea catalitică a clorurii de aluminiu (N. D. Zelinski). Conformația *trans*-decalinei este rigidă; o transformare într-un izomer conformațional, prin răsucirea legăturilor C-C, ca la derivații monosubstituiți ai ciclohexanului, nu este posibilă, căci joncțiunea dintre inele ar urma să se facă în noul izomer prin două legături axiale, orientate în sens opus cu 180°.

O asemenea structură este geometric imposibilă. La *cis*-decalină este posibilă o izomerizare de acest tip, căci joncțiunea dintre inele rămâne *a,e*. Dacă molecula conține un substituent ecuatorial, el adoptă după această izomerizare conformațională o poziție axială sau invers.

Izomerii conformaționale de același tip cu al decalinei au fost observate la numeroși compuși policiclici, printre care se numără importanta clasă a *steroidelor* (vol. II).

**Cicloalcani cu inele medii.** Proprietățile fizice și chimice ale cicloalcanilor nu variază monoton ca proprietățile termenilor seriilor omoloage aciclice, ci prezintă maxime și minime dependente de mărimea ciclului. După cum s-a arătat mai sus, cicloalcanii cu inele medii (C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) au un conținut în energie mărit față de al ciclohexanului. Cauza este compresiunea provocată de apropierea prea mare a unor atomi de hidrogen orientați spre interiorul inelului. Compresia aceasta atinge un maxim la ciclodecan și dispare aproape complet la ciclotetradecan. Tensiuni de eclipsare (ca la ciclopentan) nu apar la inelele medii.

Conformația cea mai stabilă a inelelor C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> și C<sub>10</sub> a fost determinată prin analiza cristalografică cu raze X a unor compuși (clorhidrați sau bromhidrați de amine, acizi carboxilici) cu asemenea cicluri și corespunde formulelor de mai jos (J. D. Dunitz și V. Prelog, 1960).



Cercetarea spectrelor de rezonanță magnetică nucleară (F. A. L. Anet, 1966, 1971) arată că ciclurile medii posedă în fază lichidă o mare flexibilitate, la temperatura camerei transformarea conformerilor unul într-altul făcându-se rapid.

Conformația preferată a ciclooctanului în soluție este aceeași cu cea din cristal (determinată cu raze X și indicată mai sus). Ciclononanul adoptă, în aceste condiții, o conformație puțin diferită de cea din cristal.

Conformațiile de acest fel determină reacții transanulare neuzuale, între grupe funcționale și legături CH orientate spre interiorul inelului (v. de ex. p. 401).

**Cicloalcanii cu inele mari.** S-a arătat mai sus, că randamentele în cetone ciclice, la reacțiile de ciclizare ale acizilor dicarboxilici, variază mult cu mărimea ciclului. La ciclurile  $C_3$  și  $C_4$ , randamentele sunt mici (sau chiar zero), din cauza consumului mare de energie necesară pentru deformarea catenei (tensiune sau energie de deformare mare). La formarea ciclurilor  $C_5$  și  $C_6$ , grupele marginale se află în poziții optime spre a se întâlni în cursul mișcărilor de rotație ale legăturilor catenei (energie de deformare zero entropie de reacție mare). La formarea ciclurilor mari, reacția între grupele marginale nu mai depinde de lungimea catenei (energii de activare egale), dar probabilitatea ca marginile catenei să se întâlnească este mică (entropie de reacție mică).

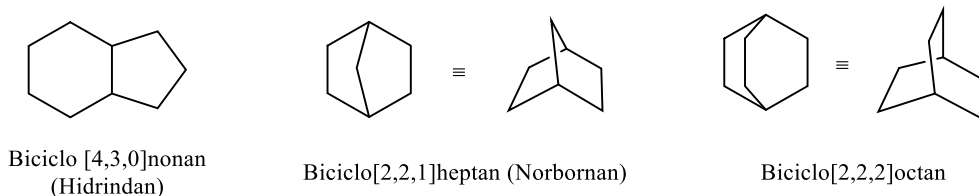
La catenele lungi, probabilitatea întâlnirii celor două margini reactive este mult mai mică decât probabilitatea întâlnirii marginilor a două catene diferite. De aceea se produc reacții de polimerizare, ducând la catene lungi aciclice. Acest neajuns este eliminat prin *metoda ultradiluției* (K. Ziegler, 1933). Lucrând la diluții foarte mari, probabilitatea întâlnirii a două molecule este mult micșorată. Metoda a fost aplicată întâi la condensări de nitrili și de esteri (v. vol. II). Se obțin randamente de peste 90% la ciclurile  $C_5$ - $C_7$  și de peste 80% la  $C_{12}$ - $C_{20}$ . Randamentele rămân însă sub 1% la ciclurile medii  $C_8$ - $C_{11}$ . Aceasta dovedește că la ciclurile medii intervine o cauză internă conformațională ce micșorează probabilitatea întâlnirii grupelor marginale ale catenei.

Prin metoda condensării aciloinice se obțin cu randamente bune și ciclurile medii (V. Prelog, 1947).

Inelele mari sunt foarte flexibile. Un inel mare este compus din două porțiuni liniare, posedând configurație în zigzag la fel cu a alcanilor (p. 226), unite între ele prin două bucle de câte patru atomi de carbon. De fiecare atom C al porțiunilor liniare este legat un atom H orientat spre interiorul ciclului și un altul spre exterior. Datorită atomilor H “interiori”, cele două porțiuni liniare ale ciclului sunt menținute la distanța de 4,45 Å (măsurată prin raze X). Aceasta este distanța de echilibru, determinată prin forțe van der Waals, la care se găsesc moleculele liniare în cristallul unui alcan superior.

Cicloalcanii cu cicluri mari au proprietăți fizice și chimice asemănătoare cu ale alcanilor superiori.

**Compuși bi- și policiclici.** Compușii în care două cicluri sunt unite printr-un singur atom se numesc *spirani* (v. un exemplu, p. 36). Două cicluri, cu doi atomi comuni, pot fi împreunate în pozițiile 1,2 ca în decalină (v. mai sus) și în *hidrindan*; în pozițiile 1,3, ca în *biciclo[2,2,1]heptan* (norbornan) și în pozițiile 1,4, ca în *biciclo[2,2,2]octan*:



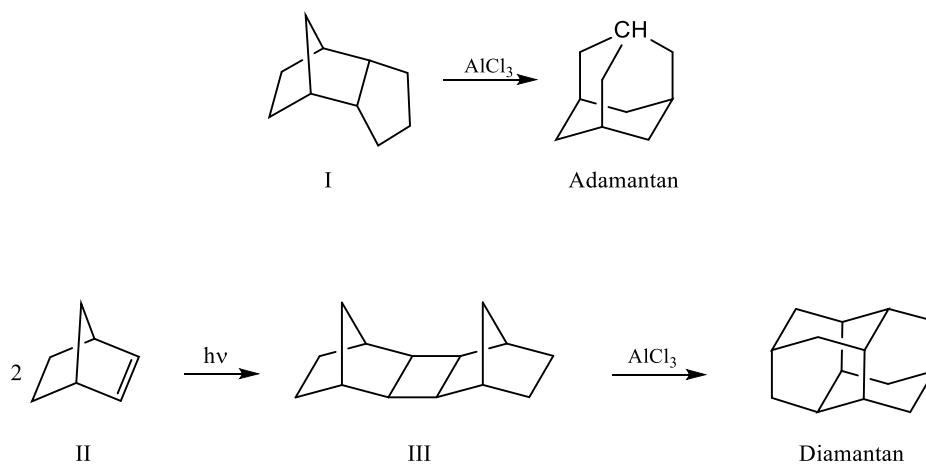
Compușii din ultimele două categorii se numesc și *compuși biciclici cu punte*. Nomenclatura specială a compușilor biciclici se bazează pe următorul principiu: se înscriu în paranteze pătrate, între cuvântul biciclo și numele hidrocarburii saturate respective, numărul atomilor de carbon ai fiecăreia din punțile prin care sunt legați cei doi atomi de carbon, considerați “capete de punte”. Se utilizează mult și nume curente ca de ex. *norbornan* pentru biciclo[2,2,1]-heptan. Mulți

derivați ai acestui compus din urmă se găsesc în natură (vol. II, v. “Camforul”). Compuși biciclici nesaturați, cu schelet de tipul descris mai sus, se obțin prin *sinteze dien* (p. 299).

*Adamantanul*,  $C_{10}H_{16}$  și *diamantanul*,  $C_{14}H_{20}$ , două hidrocarburi policiclice saturate, au molecule compuse numai din cicluri condensate de șase atomi de carbon. Adamantanul a fost izolat din petrol (S. Landa și V. Machacek, 1933) și obținut apoi prin mai multe sinteze. Este o substanță cristalizată (p. t.  $268^\circ$ ), volatilă, cu miros de camfor, foarte inertă față de toți agenții chimici. Diamantanul (p. t.  $236^\circ$ ) este, ca și adamantanul, o substanță foarte puțin reactivă.

În moleculele adamantanului și diamantanului așezarea atomilor de carbon este aceeași cu cea din rețeaua diamantului (v. fig. 24, p. 82). Toate ciclurile de șase atomi au în aceste hidrocarburi conformație scaun, fără tensiune.

Adamantanul și diamantanul pot fi obținute prin izomerizarea unor hidrocarburi policiclice saturate izomere, în prezența clorurii de aluminiu. Reacția este analoagă îngustărilor sau lărgirilor de ciclu din seria hidrocarburilor saturate monociclice (v. p. 236). Astfel, prin izomerizarea hidrocarburii triciclice I (obținută prin hidrogenarea dimerului ciclopentadienei, v. p. 299) se formează adamantan, iar din hidrocarbura III (care se formează la dimerizarea fotochimică a norbornenei, II, v. p. 302) se obține diamantan (P. v. R. Schleyer, 1957, 1965):



Aceste reacții demonstrează stabilitatea termodinamică avansată a sistemului policiclic de adamantan și diamantan.

**Reprezentanți mai importanți ai clasei.** Toate petrolurile conțin mari cantități de cicloalcani. Aceștia au fost descoperiți în petrol înainte să fie cunoscuți cicloalcanii sintetici și au fost numiți *naftene*. Derivații ciclopentanului au fost descoperiți în petrolul de la Baku de Markovnikov și Oglobin (1881), iar ai ciclohexanului, de Beilstein și Kurbatov (1880); naftenele au fost identificate prima oară în petrolul românesc de P. Poni (1900).

O importantă clasă de produși naturali, derivați ai ciclohexanului, sunt *terpenoidele* (vol. II).

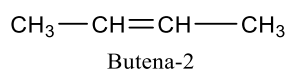
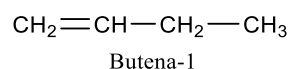
În natură se găsesc și derivați ai cicloalcanilor cu inele mari ("Cibetona" și "Muscona", p. 710), precum și numeroși compuși cu inele cicloalcanice condensate (v. vol. II, "Steroidele").

Ciclohexanul se izolează pe scară industrială din petrol (fracțiunea cu p.f. 60-90°) și se utilizează pentru fabricarea ciclohexanolului și ciclohexanonei (p. 662). De asemenea se izolează metilciclopentanul, care se izomerizează la ciclohexan, cu clorură de aluminiu (p. 236). Fracțiunile de petrol conținând cicloalcani se utilizează pe scară mare pentru obținerea hidrocarburilor aromatice (p. 412).

### III. HIDROCARBURI NESATURATE CU DUBLĂ LEGĂTURĂ (ALCHENE SAU OLEFINE)

Numele hidrocarburilor nesaturate, cu o dublă legătură, derivă de la numele alcanilor corespunzători, prin modificarea sufixului *an* în *enă*. De la etan derivă astfel *etena*, de la pentan, *pentena*. Se întrebuințează mult și terminațiile vechi în *ilenă*: *etilenă*, *propilenă*, *amilenă* (în loc de *pentenă*).

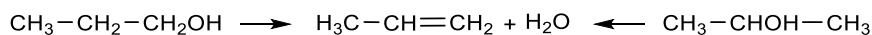
În catene mai lungi se precizează locul dublei legături prin cifre, și anume se indică numai cea mai mică din cifrele de poziție ale atomilor dublu legați, de ex.:



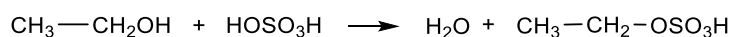
Formula generală a alchenelor este  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Alchenele sunt deci izomere cu cicloalcanii.

**Metode de preparare.** Cele mai multe dintre reacțiile **prin** care **se** formează, alchene sunt reacții de *eliminare*; acestea **pot** fi considerate ca inversele unor reacții de adiție.

1. Prin eliminarea unei molecule de apă din molecula unui alcool se formează o alchenă. Din alcool etilic se obține etena, din alcoolii propilici, propena:



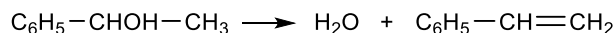
Eliminarea apei din alcooli se poate efectua prin încălzire cu un acid tare, ca de ex. acid sulfuric, acid fosforic, sulfat acid de potasiu. Acidul formează cu alcoolul un ester, în cazul alcoolului etilic sulfatul acid de etil, care, la cca. 170°, se descompune:



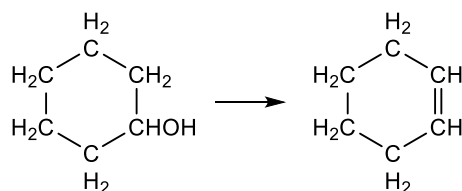
Astfel, acidul sulfuric se regenerează și poate reacționa cu o nouă moleculă de alcool.

Se poate, de asemenea, elimina apă din alcoolii prin cataliză heterogenă. Alcoolii se trec în stare de vapori, la 300-400°, peste oxid de aluminiu, silicat de aluminiu sau oxid de toriu. Ultimul dă alchene-1 aproape pure, primii doi dau amestecuri în care predomină alchene-2. Randamentele se apropie de cele teoretice.

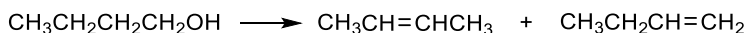
Cel mai ușor se elimină apă din alcoolii terțiari, după care urmează cei secundari, iar alcoolii primari sunt cei mai stabili. Deosebit de ușor se elimină apă din alcoolii secundari sau terțiari conținând o grupă fenil lângă grupa alcoolică, de ex. din feniletanol, care trece în feniletenă sau *stiren*:



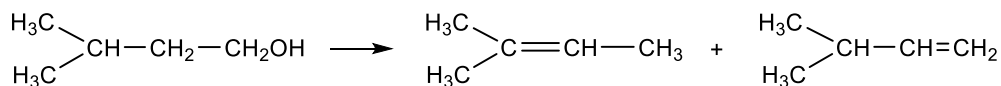
Prin eliminare de apă din alcoolii se prepară și *cicloalchenele*, de ex. *ciclohexena* din ciclohexanol:



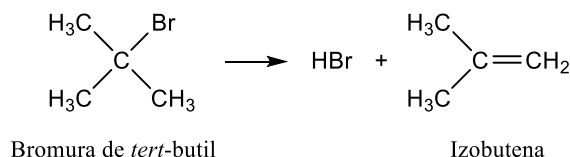
La eliminarea de apă din alcoolii prin metodele de mai sus se poate produce o *migrare a dublei legături*, adică dubla legătură se poate afla în altă poziție decât cea prevăzută pe baza formulei alcoolului. Astfel, prin eliminare de apă din alcool butilic normal cu acid sulfuric (sau cu clorură de zinc), se obține un amestec de multă butenă-2 cu puțină butenă-1:



La fel, prin eliminare de apă din alcool izoamilic (de fermentație), se obține o amilenă brută, un amestec de multă trimetilenă cu puțină izopropilenă:



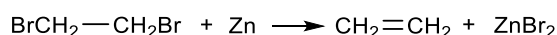
2. Compușii halogenați, în special cei terțiari, elimină o moleculă de hidracid când sunt tratați la cald cu baze puternice, cum este hidroxidul de potasiu dizolvat în alcool, sau cu amine ca anilina, piridina și chinolina:



Din clor-etilbenzen se obține, în mod similar, stirenul:

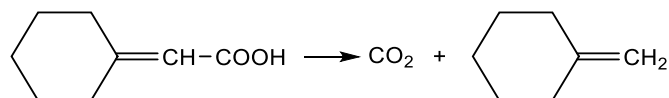
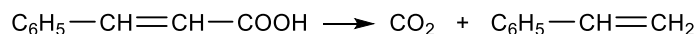


3. Compușii 1,2-dihalogenați elimină halogenul când sunt tratați cu zinc, în soluție de alcool sau de acid acetic:

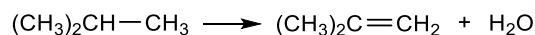
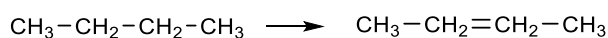




4. Decarboxilarea acizilor nesaturați se face mai ușor decât a celor saturați (p. 225), prin încălzire; din acid cinamic, se formează stiren; din acid ciclohexilidenacetic, metilenciclohexan:

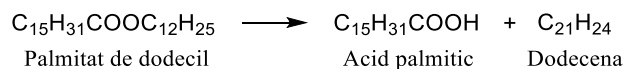


5. În industrie se obțin alchene prin *dehidrogenarea alcanilor*. Drept catalizator se folosește trioxidul de crom, la 450°. Mai puțin activ, dar mult mai puțin sensibil, este trioxidul de crom (10%) depus pe oxid de aluminiu (temperatură de lucru 500 -600°). Din *n*-butan se obțin astfel *n*-butene, din *i*-butan, *i*-butenă:



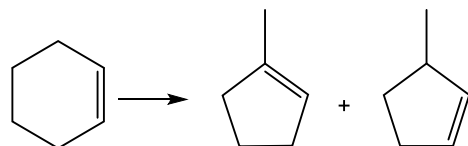
6. Se formează alchene prin *descompunerea termică* a alcanilor și a altor hidrocarburi, în așa-numita reacție de “cracare” (v. “Descompunerea termică a hidrocarburilor”).

De asemenea se formează alchene prin descompunerea termică a esterilor alcoolilor și acizilor superiori, de ex.:

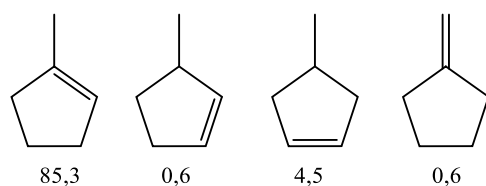


precum și a xantogenaților de alchil (v. “Esteri ai acizilor tiocarbonici”).

7. Alchenele suferă *izomerizare* când sunt încălzite singure sau în prezență de catalizatori. Astfel butena-1 se transformă în butenă-2 când este trecută printr-un tub de cuarț gol la 550°, peste oxid de aluminiu activat sau silicat de aluminiu la 400°, sau peste acid fosforic la 250°. Peste aceiași catalizatori, la temperatură mai înaltă, butena-2 trece parțial în izobutenă. Ciclohexena se izomerizează, în mod asemănător, peste oxid de aluminiu, la 480° (N. D. Zelinski):



Amestecul de metil-ciclopentene, la echilibru (peste oxid de aluminiu, la 200°) are următoarea compoziție (E. Gil-Av, 1964):



Izomerizări similare se obțin și cu catalizatori bazici, cum este benzil-sodiul (v. acolo), la 25°.

8. Două metode generale importante pentru obținerea alchenelor vor fi expuse în alt loc: degradarea bazelor cuaternare de amoniu după A. W. Hofmann (p. 575) și condensarea aldehydelor și cetonelor cu trifenilfosfinmetilene după G. Wittig (p. 625).

**Proprietăți fizice.** Proprietățile fizice ale alchenelor se deosebesc puțin de ale alcanilor. Primii trei termeni ai seriei sunt gaze, la temperatura obișnuită; termenii mijlocii sunt substanțe lichide, cei superiori solide. După cum se vede din tabela 25, punctele de fierbere ale alchenelor sunt apropiate de ale alcanilor cu același număr de atomi de carbon. Densitățile sunt mai mari.

Tabela 25

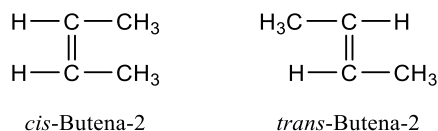
## Constante fizice ale alchenelor

Nume	Formulă	p.f. la 760 mm	p.t.	$d_4^{20}$
Etenă	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-103,9°	-165,5°	0,570*
Propenă	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-47,7	-185,2	0,610*
<i>Butene</i> (4 izomeri):				
Butenă-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-6,5	$\Delta \leftarrow \blacksquare \rightarrow \Delta \bigcirc$	0,626*
cis-Butenă-2	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	+ 3,73	-139,3	0,630*
trans-Butenă-2	-	+0,96	-105,8	0,630*
2-Metilpropenă (Izobutenă)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-6,6	-140,7	0,627*
<i>Pentene</i> (6 izomeri):				
Pentenă-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	+ 30,1	-165,2	0,643
cis-Pentenă-2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	37	-151,4	0,650
trans-Pentenă-2	-	35,8	-140,2	0,648
2-Metilbutenă-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	31	-137,8	0,650
2-Metilbutenă-2 (Trimetilenă)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	38,6	-133,8	0,660
3-Metilbutenă-1 (Izopropilenă)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	20,1	-168,4	0,630
Hexenă-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	63,5	-	0,673
Heptenă-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	93,1	-119	0,697
Octenă-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$	122,5	-	0,716
Nonenă-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$	139,5	-	0,743
Decenă-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$	172	-87	0,748
Hexadecenă-1 (Cetenă)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	274	+4	0,789
<i>Cicloalchene:</i>				
Ciclopentenă	$\text{C}_5\text{H}_8$	44,4	-93	0,772
Ciclohexenă	$\text{C}_6\text{H}_{10}$	83	-80	0,810

\* La punctul de fierbere.

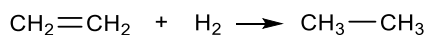
În cicloalchene, de ex. în ciclobutenă sau ciclohexenă, dubla legătură are configurația *cis*, singura posibilă din cauza structurii ciclice. Cicloalchenele **cu opt atomi și mai mari** există în forma a doi izomeri *cis-trans*, întocmai ca în cazul compușilor aciclici.

Prezența dublei legături în moleculă face posibilă existența unor izomeri geometrici (v. constantele fizice în tabelă):



**Proprietăți chimice.** Caracteristice pentru alchene sunt *reacțiile de adiție* la dubla legătură:

1. *Hidrogenarea catalitică.* Prin adiția hidrogenului la dubla legătură a alchenelor se obțin hidrocarburi saturate corespunzătoare. Din etenă se formează etan:



Alchenele nu pot fi hidrogenate cu hidrogen în stare născândă, de ex. cu zinc și acizi sau cu sodiu și alcool (v. însă p. 306). Se poate însă adăuga hidrogen la dubla legătură, prin tratarea alchenei cu hidrogen molecular gazos, în prezența unui catalizator, de ex. a nichelului metalic, preparat într-un anumit mod.

Metoda hidrogenării catalitice, descoperită de P. Sabatier și J. B. Senderens (1899) se folosește astăzi în numeroase variante și a devenit una din cele mai importante metode de lucru ale chimiei organice, atât în laborator cât și în industrie. Metoda nu se aplică numai alchenelor simple, ci și multor altor combinații nesaturate conținând legături duble sau triple.

Hidrogenarea catalitică se poate efectua trimițând substanța, în stare de vapori, împreună cu un exces de hidrogen, peste catalizatorul conținut într-un tub la o temperatură variind, după natura substanței, între 80 și 180°. Catalizatorul și modul în care a fost preparat au o importanță hotărâtoare pentru mersul reacției. Un catalizator mult utilizat este *nichelul*, preparat prin reducerea oxidului de nichel cu hidrogen, chiar în aparatul de hidrogenare la o temperatură cât mai joasă (300-400°). Nichelul astfel obținut este un praf negru, piroforic, pierzând la aer activitatea sa catalitică. Nichelul este și astăzi principalul catalizator de hidrogenare întrebuințat în industrie.

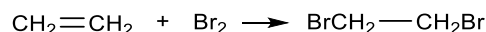
Prin mărirea presiunii hidrogenului, reacția este mult accelerată. De aceea, se efectuează adesea hidrogenarea sub o presiune de hidrogen mărită, ajungând până la 200 at și chiar mai mult, în autoclave speciale, încălzite (V. N. Ipatiev). În acest caz, substanța supusă hidrogenării este în stare lichidă, iar consumul de hidrogen se poate controla prin măsurarea scăderii presiunii.

O acțiune mai energică decât nichelul au, după Willstaetter, negrul de platină și negrul de paladiu, care se prepară din sărurile acestor metale, prin precipitare cu agenți reducători, uneori în prezența unor substanțe inerte servind ca suport (azbest, cărbune, sulfat de bariu). De asemenea se utilizează mult oxidul de platină (PtO<sub>2</sub>), care se reduce, în timpul lucrului, în platină fin divizată. Acești catalizatori sunt rezistenți față de oxigen și sunt atât de energici încât acționează și la rece. Hidrogenarea se face agitând substanța sau soluția ei, cu catalizatorul, într-un vas comunicând cu o biuretă gradată umplută cu hidrogen. Se poate astfel măsura volumul hidrogenului intrat în reacție și stabilind numărul dublelor legături hidrogenate.

*Nichelul Raney* este un catalizator deosebit de activ, obținut prin tratarea aliajului de nichel și aluminiu (1 : 1) cu hidroxid de sodiu. Acesta dizolvă aluminiul, lăsând nichelul într-o formă piroforică. *Nichelul Raney* acționează la rece, întocmai ca platina.

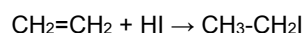
Catalizatorii de hidrogenare sunt inactivați de combinațiile sulfurii, fosforului și arsenului, care, chiar în concentrații foarte mici, "îi otrăvesc" (v. mecanismul p. 218).

2. Halogenii se adăunează ușor la legătura dublă a alchenelor și formează dihalogeno-alcani, în care cei doi atomi de halogen sunt legați de doi atomi de carbon vecini. Din etenă se obține dibrometanul:



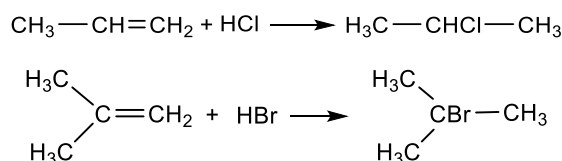
Cel mai ușor se adăunează clorul, cel mai greu, iodul (numai la lumină). Reacția aceasta servește și în chimia analitică fie calitativ, pentru identificarea dublei legături (decolorarea apei de brom), fie cantitativ, pentru titrarea ei cu soluții de brom.

3. Hidracizii se adăunează la dubla legătură formând monohalogenoalcani:



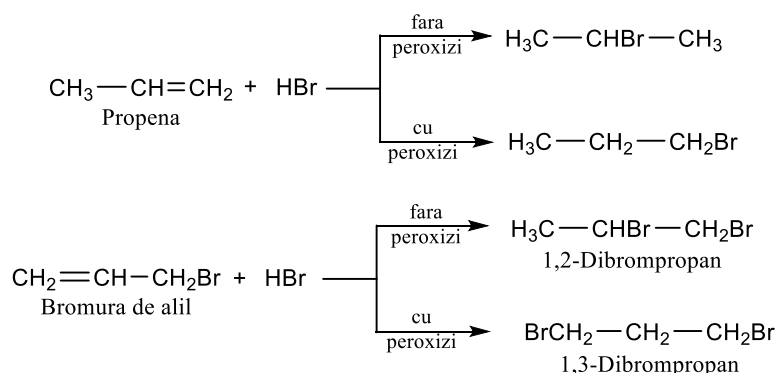
În cazul acesta reacționează cel mai ușor acidul iodhidric, cel mai greu acidul clorhidric (catalizatori:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ ).

La alchenele cu structură nesimetrică adăuna hidracizilor s-ar putea face în două moduri diferite. Atomul, de halogen se leagă însă la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen (regula lui Markovnikov, 1870)<sup>1</sup>.



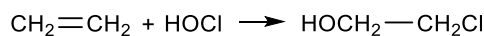
(v. mecanismul acestei reacții, p. 423).

*Efectul peroxidic.* O excepție interesantă la regula aceasta s-a observat la adăuna acidului bromhidric (nu și a acizilor fluorhidric, clorhidric și iodhidric), la alchenele având o grupă marginală  $=\text{CH}_2$ . Când alchena este perfect pură, în absența aerului, adăuna se produce "normal", adică după regula lui Markovnikov. În prezența oxigenului și a luminii ultraviolete sau a urmelor peroxizi, reacția decurge împotriva regulii, cu viteză mult mai mare (M.S. Kharasch) (v. mecanismul, p. 424):



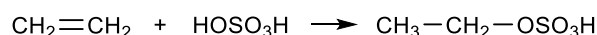
<sup>1</sup> O astfel de reacție în care se pot forma doi (sau mai mulți) izomeri de poziție dar în realitate se formează numai unul, se numește *regiospecifică*.

4. Prin tratarea alchenelor cu soluții diluate de clor sau brom în apă se obțin *halohidrine*. Se admite, de obicei, că reactantul activ este acidul hipohalogenos, ce se formează în soluție. Din etenă și apă de clor se obține *etilenclorhidrina*:



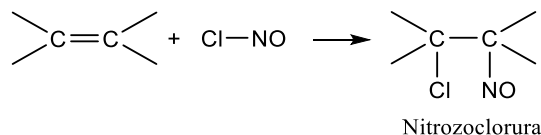
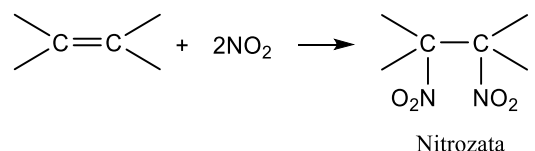
(v. mecanismul acestei reacții, p. 423).

5. Acidul sulfuric are proprietatea de a absorbi alchenele și a da sulfații acizi ai alcoolilor. Din etenă și acid sulfuric, se obține sulfatul acid de etil:



Reacția servește în analiza gazelor, pentru a separa alchenele gazoase din amestecul lor cu alte gaze, și la prepararea alcoolilor (v. p. 442).

6. Trioxidul de azot, hipoazotida și clorura de nitrozil se adăunează ușor la dubla legătură, obținându-se *nitrozite*, *nitrozate* și *nitrozocloruri*:



În reacția cu hipoazotidă se obțin, în afară de dinitro-derivați, și nitro-nitriți,  $>\text{C}(\text{NO}_2)-\text{C}(\text{ONO})<$ , în care una din grupele  $\text{NO}_2$  se adăunează prin atomul de oxigen.

7. *Complecși ale metalelor tranziționale*. Alchenele formează complecși cu următoarele metale tranziționale, vecine în sistemul periodic: Cu(I), Ag(I), Ru(I), Pd(II), Pt(II). Astfel, azotatul de argint în soluție concentrată sau solid absoarbe alchenele inferioare (S. Winstein, 1938). Alchenele cu duble legături reactive și cele cu două duble legături apropiate în spațiu și orientate paralel dau complecși cristalizați stabili, cu compoziția 1 alchenă : 1  $\text{AgNO}_3$ . Acești complecși pot fi utilizați pentru separarea alchenelor de alte hidrocarburi. Absorbția alchenelor gazoase este ajutată de presiune, iar desorbția de căldură și apă.

În industrie se utilizează, pentru separarea alchenelor din gaze de cracare, soluții de clorură cuproasă în amoniac sau mai bine în etanolamină. Alchenele se absorb la presiune mărită (cca. 10 at) și se desorb la destindere.

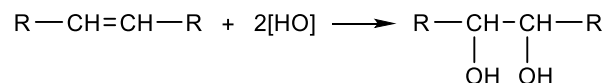
De asemenea, sunt stabili complecșii alchenelor cu metalele din grupa platinei, ca de ex. sarea lui Zeise (1827), care se obține cel mai bine (după Cerneaev, 1937), din cloroplatinat de potasiu și etenă:



Se admite că legătura dintre metal și alchenă se face prin electronii  $\pi$  ai dublei legături (de unde numele de *complecși*  $\pi$  ce se dă acestor compuși). Este probabil că la această legătură contribuie și orbitali  $d$  ai metalului (legătura  $\pi$  folosind un orbital hibrid  $dp$ ).

8. *Oxidarea alchenelor.* Hidrocarburile care conțin duble legături sunt mult mai sensibile față de oxidare decât hidrocarburile saturate. Condițiile în care are loc oxidarea alchenelor pot fi mult variate; produși de reacție diferă cu condițiile de lucru și cu natura reactanților. Vom descrie întâi reacțiile de oxidare la dubla legătură.

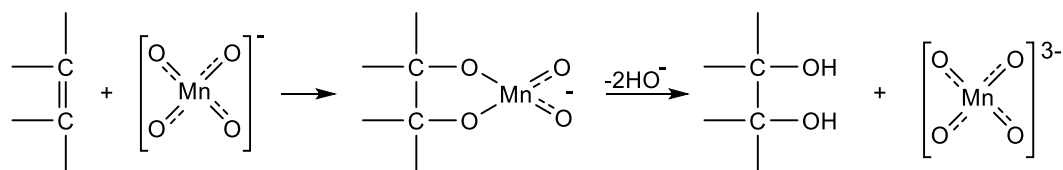
*a. Oxidarea cu agenți oxidanți.* Sub acțiunea permanganatului de potasiu, în soluție apoasă alcalină, se adăunează la dubla legătură, în aparență, două grupe hidroxil și se formează un 1,2-diol:



Reacția aceasta servește ca metodă analitică pentru recunoașterea dublei legături. Pentru aceasta se tratează alchena cu o soluție alcalină de permanganat (reactivul lui Baeyer), care se decolorează și depune bioxid de mangan.

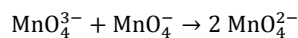
Aplicat în condiții mai energice, în soluție acidă sau la cald, permanganatul de potasiu produce o rupere a moleculei în locul unde se află dubla legătură.

Prin oxidarea alchenelor ciclice, cum este ciclohexena, cu soluție alcalină de permanganat, se obțin *cis*-dioli. Aceasta se explică, după o propunere mai veche (G. Wagner, 1895; J. Boeseken, 1921) prin adăția ionului de permanganat la dubla legătură alchenică, ducând la formarea unui ester ciclic al unui acid de Mn(V). Acest ester nu poate fi izolat, deoarece trece imediat prin hidroliză în *cis*-diol:

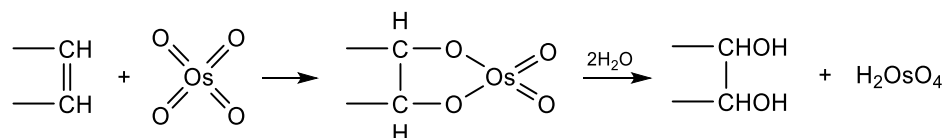


Realitatea acestui mecanism a fost dovedită ulterior prin folosirea de permanganat conținând  $^{18}\text{O}$ . Oxigenul marcat a fost găsit în întregime în *cis*-diol (K. Wiberg, 1957).

În oxidarea formulată mai sus, alchena cedează doi electroni atomului de mangan. Ionul  $\text{MnO}_4^{2-}$  ( $\text{Mn}^{\text{V}}$ ), de culoare albastră, nestabil, ce ia naștere, reacționează probabil imediat cu ionul de permanganat, dând ionul de manganat ( $\text{Mn}^{\text{VI}}$ ):



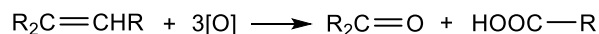
*b. Tetroxidul de osmiu* este un bun oxidant al dublei legături alchenice, cu care dă, de asemenea, *cis*-dioli:



Mecanismul de mai sus este dovedit prin izolarea esterului ciclic al acidului osmic, sub formă de complex cu două molecule de piridină (R. Criegee, 1936). Consumul de tetroxid de osmiu poate fi mult redus dacă se efectuează oxidarea cu un clorat alcalin, folosindu-se tetroxidul de osmiu numai drept catalizator. Se obține de asemenea un *cis*-diol.

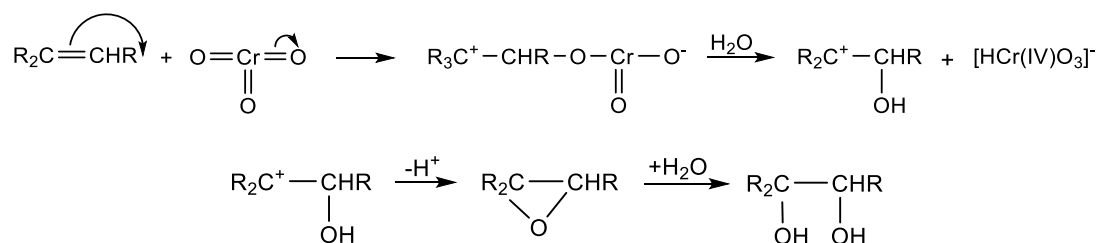
*c. Acidul cromic* este mult utilizat pentru oxidarea dublei legături alchenice, fie sub formă de soluție de  $\text{CrO}_3$  în acid acetic concentrat, cu sau fără adaos de acid sulfuric, fie sub formă de

soluție apoasă de dicromat de sodiu sau potasiu, cu acid sulfuric. Prin această reacție de *degradare oxidativă* se poate determina locul dublei legături în moleculă. Formarea unei cetone dovedește prezența grupei  $R_2C=$ , iar a unui acid carboxilic, prezența grupei  $R-CH=$ :



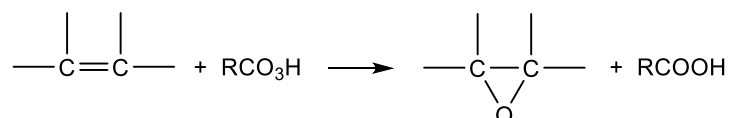
În această reacție cromul (VI) este redus probabil întâi la crom (IV) și în continuare la crom (III).

Cercetarea mecanismului oxidării cu acid cronic a dus la concluzia că intermediar se formează un epoxid, care apoi trece într-un 1,2-diol. Aceștia iau naștere probabil dintr-un mono- ester al acidului cromos, ce trece prin hidroliză într-un carbocation:

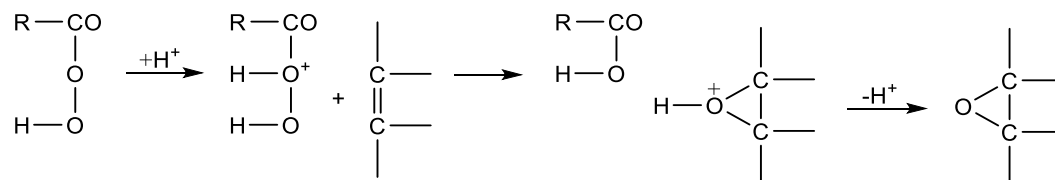


Epoxizi de acest tip au putut fi chiar izolați, prin efectuarea oxidării cu anhidridă cronică în soluție de anhidridă acetică (W. J. Hickinbottom, 1954). Diolii nu pot fi izolați fiindcă în soluție acidă ei sunt oxidați mai departe, cu ruperea moleculei, în modul arătat mai sus.

*d. Peracizii organici*, cum sunt acidul perbenzoic (A. N. Prilejaev, 1909), acidul monoperftalic și cel mai bine acidul peracetic, oxidează alchenele formând *epoxizi*:

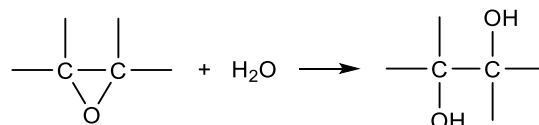


Reacția este catalizată de acizi și decurge probabil prin mecanismul următor:



Acidul peracetic utilizat în această reacție sub formă de soluție (nepericuloasă) în acid acetic, se prepară din apă oxigenată (25-90%) și anhidridă acetică (v. p. 794).

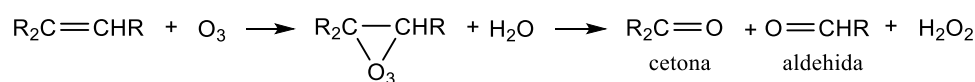
Reacția poate fi și astfel condusă (timp mai lung, temperatură mai înaltă), încât în locul epoxidului să se obțină produsul său de hidroliză, adică un diol:



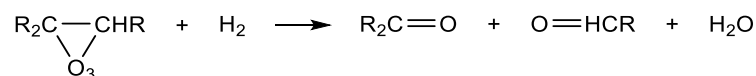
Varianta aceasta a reacției este una din cele mai bune metode preparative pentru dioli. Reactivul cel mai avantajos este *acidul performic* (amestec de apă oxigenată și acid formic). Diolii formați astfel din alchene ciclice sunt *trans*-diolii (spre deosebire de cei obținuți prin oxidare cu permanganat; v. mai sus), deoarece deschiderea inelului epoxidic are loc cu inversarea configurației (vol. II, "Stereochimia II").

*e. Ozonul* este un reactiv caracteristic al dublei legături alchenice, mult utilizat pentru degradări oxidative (C. Harries, 1904). Acestea decurg mai blând și mai unitar decât cele efectuate cu oxidanții obișnuiți și de aceea sunt mult utilizate pentru stabiliri de structură.

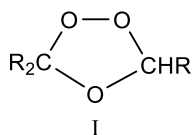
S-a admis multă vreme că alchenele, tratate cu ozon (în dizolvanți inerti, ca tetraclorura de carbon sau acetatul de etil), trec în *ozonide*. Acestea sunt descrise ca lichide uleioase sau solide amorfe foarte explozibile, nedistilabile (v. însă mai jos). Tratate în stare brută cu apă caldă, ozonidele se desfac în aldehide sau cetone (sau numai în unul din acești produși, depinzând de structura alchenei inițiale):



Pentru a evita unele reacții secundare, descompunerea finală hidrolitică se înlocuiește, în practică, printr-o reducere cu bisulfite de sodiu sau mai bine prin hidrogenare catalitică:



Mecanismul reacției alchenelor cu ozonul este în realitate mult mai complicat. Structura ozonidelor nu corespunde celei indicate mai sus, ci este (după H. Staudinger, 1925; A. Rieche, 1932) cea corespunzând formulei I.



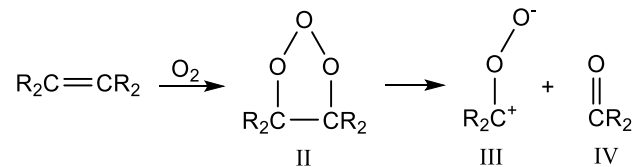
Compușii de tipul acesta, pentru care s-a convenit să se mențină numele de ozonide, nu provin direct din alchenă și ozon, ci sunt produșii finali ai reacției. Ei se formează numai din alchene conținând o grupă RCH=, ce pot da naștere unei aldehide, în cursul reacției arătate mai departe.

Ozonide de tipul I au fost obținute pure în reacția ozonului cu diferite alchene ca: 1-pentena, 1-, 2- și 3-hexena, stirenul, stilbenul etc. și au fost preparate și prin sinteză. Ele sunt substanțe definite, cu puncte de fierbere sau de topire nete. Substanțele considerate înainte drept ozonide erau amestecuri conținând peroxizi polimeri, care au într-adevăr proprietățile descrise în literatura veche.

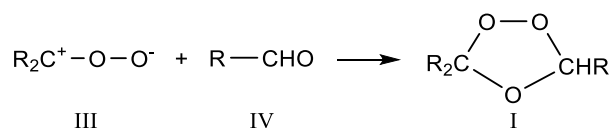


Se știe mai demult că ozonul formează întâi cu alchenele *ozonide primare* (numite și molozonide) care de obicei sunt prea nestabile spre a fi izolate. Numai în cazul *trans*-diterțiar-butil- etenei a fost posibil să se obțină, la  $-75^{\circ}$ , ozonida primară. Prin încălzire până la  $-60^{\circ}$ , ozonida primară se transformă exoterm în ozonida normală.

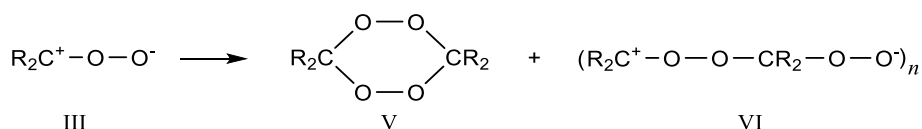
Mecanismul ozonizării alchenelor este după Criegee (1949) următorul. Prin descompunere termică, ozonida primară II dă naștere unei aldehide sau cetone IV și unui intermediar nestabil III, cu structura unui amfion:



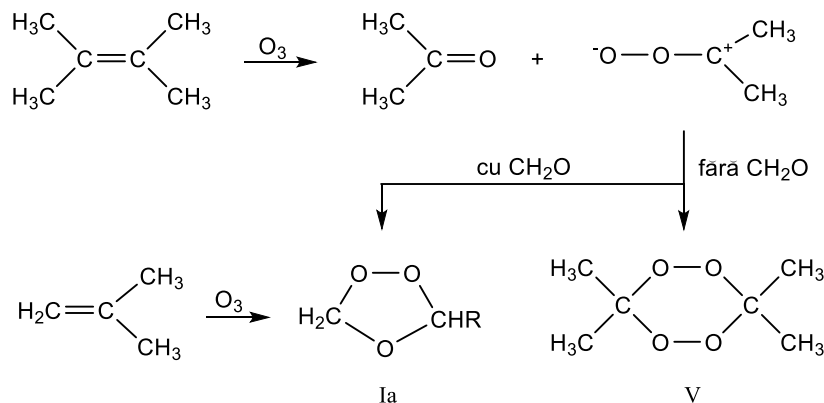
Amfionul III este intermediarul cel mai important al reacției. Dacă IV este o aldehydă (R-CHO), ea reacționează cu amfionul III și dă ozonida I:



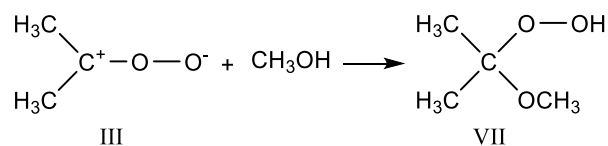
Dacă IV este o cetonă, mai puțin reactivă decât aldehida, nu se formează ozonida I. În acest caz, amfionul III dă un peroxid dimer ciclic V, sau un peroxid polimer VI:



Așa de ex., la ozonizarea tetrametiletenei se obține numai acetonă și peroxidul dimer V. Dacă se adaugă formaldehidă se formează ozonida Ia, aceeași care ia naștere la ozonizarea izobutenei:

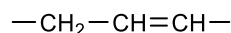


În dizolvanți protici, cum sunt apa, alcoolii și acizii carboxilici, reacția ia un curs diferit: amfionul III reacționează cu dizolvantul (de ex. cu metanol), dând hidroperoxizi relativ stabili, izolabili VII, de ex.:



9. *Reacții de substituție în poziție alilică.* În afară de reacțiile de adiție la dubla legătură a alchenelor, descrise mai sus, au fost observate, în timpul din urmă, și unele reacții în care se

păstrează dubla legătură și se substituie un atom de hidrogen de la grupa  $\text{CH}_2$  din poziția  $\alpha$  față de ea, numită și “poziția alilică”:



Acest atom de hidrogen este deosebit de reactiv, după cum se vede și din energia sa de legătură anormal de mică (p. 140). Se descriu mai jos câteva reacții de acest tip.

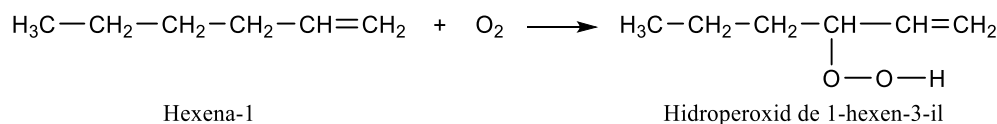
*a. Autoxidarea alchenelor.* Numele, nu tocmai bine ales, de autoxidări, se dă reacțiilor de oxidare prin molecule de oxigen,  $\text{O}_2$  decurgând la temperatura obișnuită, fără flacără.

Lucrările de pionierat ale lui Bach și Engler (1891) au arătat că unele alchene lichide (de ex. uleiul de terebentină), după ce au fost expuse câțva timp la aer, conțin o substanță nestabilă cu proprietăți puternic oxidante, ce pune în libertate iod din iodură de potasiu, transformă acidul arsenios în acid arsenic și decolorează soluția de indigo. S-a admis multă vreme că aceste proprietăți oxidante se datoresc unor peroxizi (“moloizi”) rezultați din adăugarea unei molecule de oxigen la dubla legătură alchenică, în mod asemănător adăugării moleculei de ozon.

S-a observat mai târziu că reacțiile de autoxidare ale anumitor alchene sunt însoțite de formare de polimeri (de ex. de formare de “gume”, în benzina de cracare expusă acțiunii aerului și luminii) și că atât reacțiile de autoxidare cât și cele de polimerizare, ce le însoțesc, sunt împiedicate sau întârziate mult prin adăugarea, în mici cantități (de ordinul 0,1% sau mai puțin), a unor substanțe reducătoare cum sunt hidrochinona sau pirogololul; acestea au fost numite *antioxidanți* (Ch. Moureu, Ch. Dufraisse, 1922). S-a stabilit apoi că antioxidanții nu sunt “catalizatori negativi” cum se crezuse, căci nu se regăsesc neschimbați după reacție, ci se transformă chimic în cursul reacției, deși această transformare nu are loc într-un raport stoechiometric simplu față de substanța ce se autooxidează. S-a mai observat că multe reacții de autoxidare sunt *accelerate de lumina* vizibilă sau ultravioletă. În sfârșit, în multe reacții de autoxidare, alchena în contact cu oxigenul nu reacționează în aparență deloc un interval de timp, numit *perioadă de inducție*, după care reacția începe brusc la viteza ei normală. Perioada de inducție poate fi suprimată și, în general, reacțiile de autoxidare pot fi mult accelerate prin adăugarea unui peroxid, de ex. a însuși produsului de reacție. Toate aceste fapte neobișnuite au dus la concluzia (N. Semionov; H. L. Bäckström, 1927) că autoxidările alchenelor și ale altor compuși (hidrocarburi aromatice, eteri, aldehide etc.) sunt *reacții înlănțuite* decurgând prin atomi și radicali liberi (v. mecanismul general, p. 179).

Prin izolarea hidroperoxidilor (R. Criegee, 1935; H. Hoek, 1938) s-a ajuns în sfârșit la cunoașterea tuturor stadiilor esențiale ale procesului.

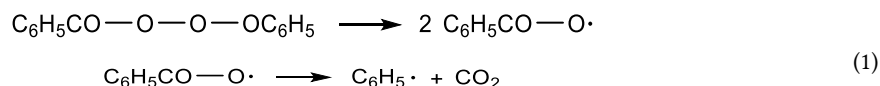
Produsul primar, în orice reacție de autoxidare, este un *hidroperoxid*:



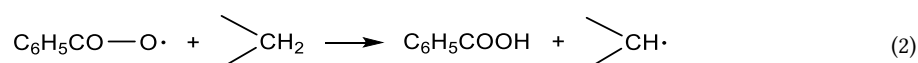
Acești hidroperoxizi sunt suficient de stabili pentru a putea fi izolați în stare pură, prin distilare în vid. Structura lor a fost stabilită prin diferite reacții, de ex. prin transformarea lor în alcooli nesaturați, cu ajutorul unor agenți reducători (de ex. sulfatul de sodiu). Dubla legătură din

hidroperoxizi se recunoaște prin adădire de brom. (Despre alte reacții ale hidroperoxizilor, v. cap. "Hidroperoxizi și peroxizi".)

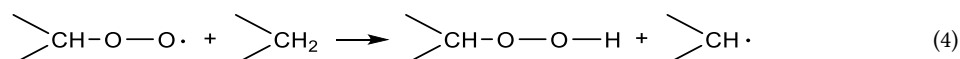
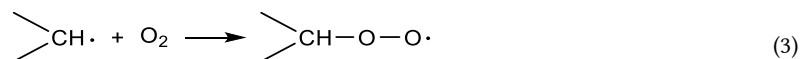
Cercetarea cinetică a arătat că cele mai multe autoxidări sunt reacții în lanțuite autocatalizate (adică accelerate prin propriul lor produs de reacție). Autoxidările pot fi inițiate de promotori, adică de substanțe care dau naștere unor radicali liberi prin descompunere termică. Un astfel de promotor, mult utilizat, este peroxidul de benzoil:



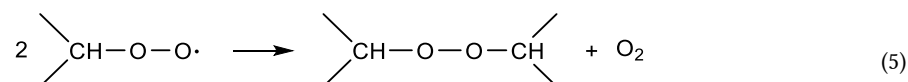
Radicalul liber, inițiator de lanțuri de reacție, extrage un atom de hidrogen de la grupa CH sau CH<sub>2</sub> cea mai reactivă din moleculă (grupa CH<sub>2</sub> alilică, în cazul alchenelor):



În modul acesta ia naștere un radical liber al alchenei. Acesta se combină cu o moleculă de oxigen, dând naștere unui radical liber al hidroperoxidului, capabil să extragă un atom de hidrogen dintr-o nouă moleculă de alchenă:

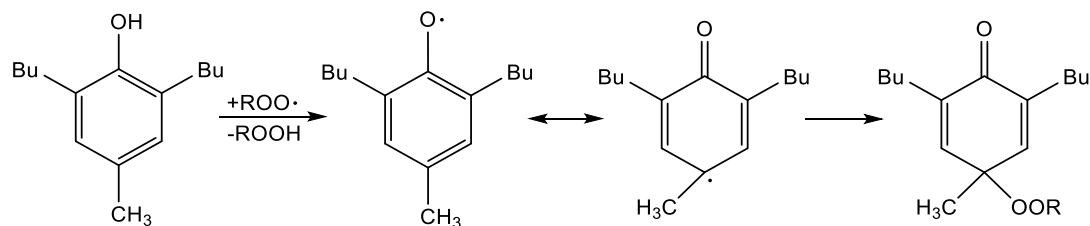


Reacțiile 3 și 4 se repetă de un număr mare de ori, constituind lanțul de reacții propriu-zis. Reacțiile de întrerupere au loc prin combinarea a câte doi radicali. Cum viteza reacției 3 este mult mai mare decât a reacției 4, radicalul predominant în sistem este >CHOO·. În consecință, reacția de întrerupere cea mai frecventă este:

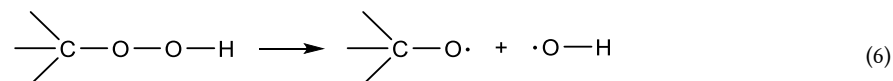


Inhibitorii sunt substanțe care reacționează cu radicalii peroxidici, ROO·, intermediari, împiedicând astfel instituirea unui lanț de reacții.

Printre inhibitori se numără fenoli care cedează un atom de hidrogen radicalului liber peroxidic, transformându-se în radicali liberi săraci în energie (stabilizați prin conjugare). Aceștia nu pot iniția lanțuri noi de reacții ci se stabilizează, la rândul lor, numai prin reacții cu alți radicali. Inhibitori buni de reacție sunt fenolii trisubstituiți, după cum se vede din următorul exemplu (Bu = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C):



Natura autocatalitică a reacțiilor de autoxidare se explică prin aceea că însuși hidroperoxidul format în reacție joacă rolul atribuit promotorului (peroxidului de benzoil) în reacția 1 (de la p. 259). Descompunerea termică a unei mici proporții din hidroperoxidul format în reacție dă naștere radicalilor liberi necesari inițierii de lanțuri de reacție (S. Medvedev, W. A. Waters):

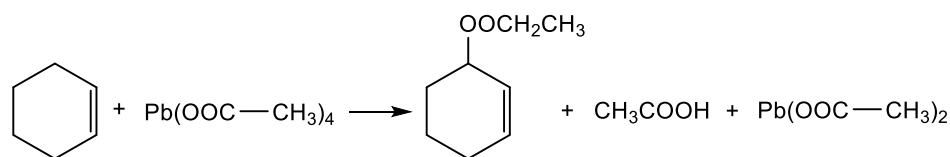


Ruperea în radicali liberi a hidroperoxidilor se produce, fără îndoială, la legătura O-O, care este cea mai slabă din moleculă. Formarea de radicali liberi este dovedită prin faptul că acești hidroperoxizi sunt inițiatori pentru reacțiile de polimerizare ale compușilor vinilici (p. 265). În modul acesta se explică faptul semnalat mai sus, că reacțiile de autoxidare sunt adesea însoțite de polimerizări, ambele aceste reacții fiind de asemenea oprite de aceiași inhibitori.

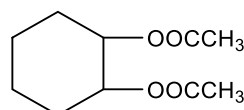
O reacție de autoxidare (în absența unui promotor) are deci patru stadii distincte: *a.* o perioadă de inducție, de câteva ore, în care conținutul în hidroperoxid al lichidului crește foarte încet; *b.* un stadiu autocatalitic, în care reacția se accelerează, până ce conținutul în hidroperoxid atinge cca. 5 %; *c.* un stadiu de viteză staționară, în care absorbția de O<sub>2</sub> este constantă, dar rapidă, până ce se oxidează 30-40% din hidrocarbura; *d.* un stadiu de descreștere a vitezei reacției de autoxidare, la sfârșit rămânând o mare parte din materia primă nereacționată.

Formarea hidroperoxidului în stadiul *a* nu este cunoscută prea bine. Ea are loc fie prin reacție fotochimică, fie printr-o reacție directă, foarte încetă, a alchenei cu molecule O<sub>2</sub> activate termic. (Perioada de inducție se datorește în multe cazuri unui inhibitor accidental, conținut în substanță în cantități imperceptibile, și care captează radicalii peroxidici pe măsură ce ei se formează. După cum s-a arătat, prezența inhibitorului nu împiedică formarea radicalilor peroxidici, ci numai inițierea lanțurilor de reacție de către aceștia.) Stadiul *a* poate fi scurtat sau suprimat dacă se adaugă de la început o cantitate de hidroperoxid în hidrocarbura supusă autoxidării. În cursul stadiului *b* concentrația hidroperoxidului este încă atât de mică, încât descompunerea sa nu poate fi observată, dar această descompunere se accentuează odată cu creșterea concentrației; în stadiul *c* concentrația în radicali liberi de tip >CH· devine atât de mare, încât reacția de întrerupere prin împreunarea acestor radicali devine preponderentă, iar viteza reacției de autoxidare scade.

*b. Tetroacetatul de plumb* dizolvat în acid acetic (sau soluția obținută din miniu, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, și acid acetic anhidru) este un reactiv cu ajutorul căruia se pot introduce grupe acetoxi (CH<sub>3</sub>COO) la grupa CH<sub>2</sub> reactivă (O. Dimroth, 1920; R. Criegee):



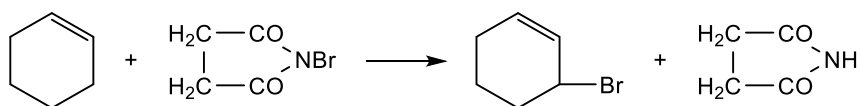
Alături de acetoxi-ciclohexenă, se formează în cantități mai mici și produsul de adiție la dubla legătură:



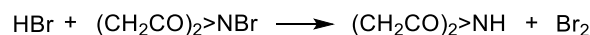
*Bioxidul de seleniu*, SeO<sub>2</sub>, se utilizează pentru a introduce direct grupe HO la grupe CH<sub>2</sub> reactive, de ex. în poziția alilică a alchenelor.

*c.* În afară de oxidări se pot realiza și substituții de halogen, în poziție alilică. Un reactiv prețios în sinteze este *bromsuccinimida* (K. Ziegler, 1942). Reacția are loc în soluție de tetraclorură

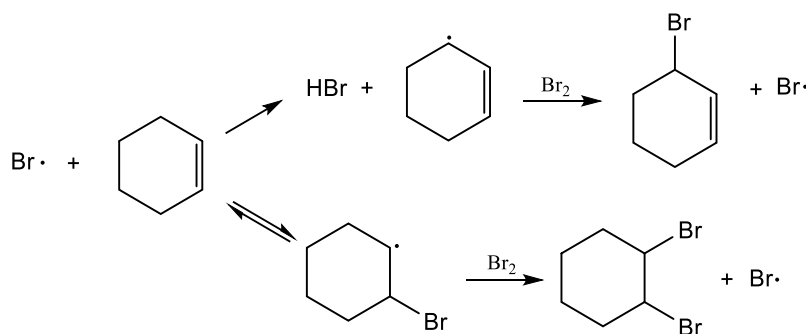
de carbon, la temperatura de fierbere a acestora:



Reacția decurge prin lanțuri de reacție. Mecanismul probabil este următorul: bromsuccinimida servește numai pentru a pune în libertate brom molecular, în concentrație foarte mică, prin reacție cu acid bromhidric format în reacție (Goldfinger, 1956; Tedder, 1961):



Concentrația mică de brom este esențială din motivul următor. Atomii liberi de brom pot reacționa cu alchenele prin două reacții diferite, competitive: extragere de hidrogen și adăiere homolitică la dubla legătură. La concentrație mică de brom este preferată prima; a doua fiind reversibilă nu duce la produsul de adăiere decât atunci când bromul este în concentrație mare (Walling, 1963):



În prezență de acizi tari sau de catalizatori electrofili ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ), bromsuccinimida poate reacționa și după un mecanism ionic; în aceste condiții se produce adăiere la dubla legătură.

Reacțiile de substituție în poziție alilică ale alchenelor sunt toate reacții: prin atomi și radicali liberi; reacțiile de adăiere la dubla legătură au de cele mai multe ori mecanism ionic, dar este posibil, în unele cazuri, și mecanismul prin atomi și radicali liberi.

**Reprezentanți mai importanți ai clasei.** Cea mai importantă sursă industrială de alchene inferioare este un produs secundar al industriei de petrol, gazul de cracare. Acesta conține, în afară de alcanii C1-C4, alchenele inferioare: etena, propena și butenele. Pentru a putea fi utilizate, aceste alchene trebuie separate, în stare mai mult sau mai puțin pură, din gazul de cracare. Separarea aceasta, relativ grea, se efectuează: prin distilare fracționată (sub presiune, la temperatură scăzută), prin absorbție în fracțiuni mai grele de petrol, urmată de desorbție fracționată, prin adsorbție selectivă pe adsorbanți solizi (de ex. pe cărbune activ), urmată de

asemenea de desorbție fracționată, sau prin combinare chimică (de ex. prin formare de complecși ai etenei cu soluții de săruri cuproase, complecși stabili numai la presiune mare).

Etena se mai obține și prin descompunerea termică a etanului, sau propanului. Cantități mari de etenă (cca. 2,5%) sunt conținute în gazul de cocserie, din care se izolează prin lichefiere, în instalații asemănătoare cu cele pentru produs aer lichid, urmată de distilare fracționată.

*Etena* (de puritate până la 98%) obținută din gaze de petrol servește ca materie primă pentru o serie de produși, printre care cei mai importanți sunt: polietena, etanolul, cloretanul, dicloretanul, etilenclorhidrina, etilen-oxidul și glicolul. Din *propenă* se fabrică, pe scară mare, izopropanolul (care se trece în acetonă), propenoxidul și clorura de alil (intermediari în sinteza glicerinei). *Butenele*, în special *izobutena*, servesc pentru obținerea de polimeri macromoleculari sau de dimeri, precum și ca materie primă în reacții de alchilare ale alcanilor.

Industria așa-numită *petrochimică* ce a luat astfel naștere, pe bază de alchene izolate din petrol, întrece astăzi în importanță industria bazată pe prelucrarea gudroanelor cărbunilor de pământ.

### Polimerizarea alchenelor

Moleculele alchenelor și ale altor substanțe nesaturate au proprietatea de a se uni între ele cu ajutorul dublelor legături și de a forma *polimeri*:

$$n A = A_n$$

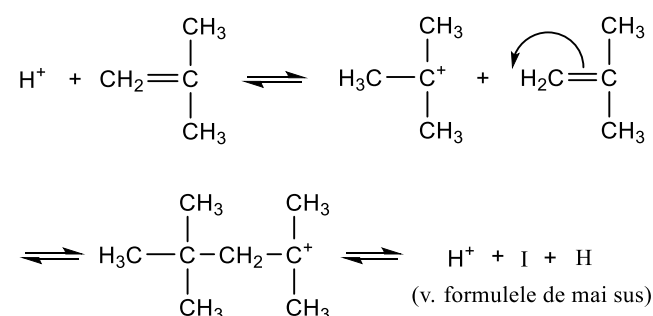
Numărul de molecule ale monomerului, care se împreunează pentru a forma polimerul, se numește *grad de polimerizare* ( $n$ ).

Se disting două tipuri de reacții de polimerizare. Unele duc la polimeri cu grade de polimerizare mici: *dimeri*, *trimeri*, *tetrameri*; în altele iau naștere *polimeri înalți* sau *macromoleculari* ( $n$  - câteva sute sau mii). Aceste două tipuri de reacții de polimerizare au mecanisme diferite, după cum rezultă din considerații cinetice simple și din observații experimentale.

Cel mai simplu mecanism imaginabil pentru o reacție de polimerizare este acela în care moleculele dimerului iau naștere prin ciocnirea a două molecule de monomer, după schema obișnuită a reacțiilor bimoleculare, iar moleculele trimerului, prin ciocnirea bimoleculară dintre o moleculă de dimer și una de monomer. (Se știe că ciocnirile trimoleculare sunt rare, așa că este improbabil ca trimerul să ia naștere prin ciocnirea simultană a trei molecule de monomer; tetramerul în niciun caz nu s-ar putea forma prin ciocnire tetramoleculară.) Admițând că acest mecanism prin ciocniri bimoleculare este cel real, urmează că formarea trimerului nu poate fi perceptibilă decât în momentul când concentrația dimerului în amestec ajunge la valori apreciabile (căci viteza de reacție este proporțională cu concentrația reactanților, v. p. 157). De asemenea, tetramerul nu începe să se formeze decât în momentul când amestecul conține o cantitate oarecare de trimer etc. Pe măsură însă ce concentrația acestor polimeri crește,



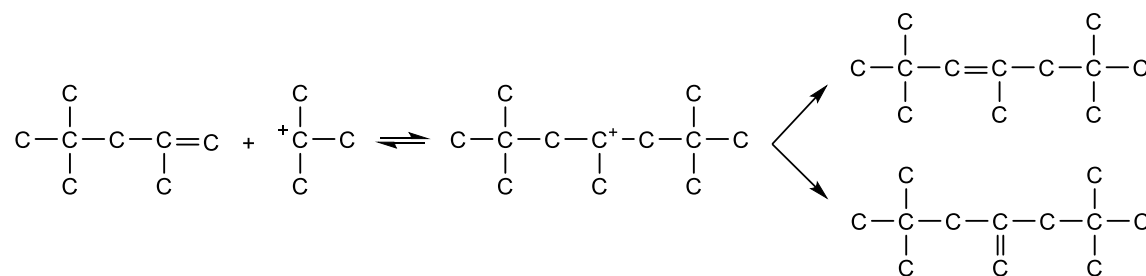
Reacțiile de polimerizare de acest tip sunt catalizate prin acizi tari. Acțiunea catalizatorului acid constă în cedarea unui proton care se leagă de electronii  $\pi$  ai dublei legături, deplasați către unul din atomii de carbon ai acesteia (v. p. 199); se formează astfel un ion organic pozitiv sau carbocation al monomerului. Acest ion intermediar, cu un orbital vacant la carbon, poate adăuna o nouă moleculă de alchenă (în care are loc o deplasare electromeră asemănătoare celei dintâi); se formează astfel carbocationul dimerului. Acesta se stabilizează eliminând un proton de la una din grupele  $\text{CH}_3$  sau  $\text{CH}_2$  vecine cu atomul pozitiv (căci acești protoni sunt respinși de sarcina pozitivă), dând naștere unei duble legături (F. C. Whitmore, 1932):



Protonul eliminat din carbocationul dimerului este firește transferat anionului acidului inițial, regenerând astfel catalizatorul. Deplasarea de electroni în alchena la care se adăunează un proton sau un carbocation se produce întotdeauna în așa mod încât sarcina pozitivă să apară la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen, deci la atomul terțiar, ca în cazul formulat mai sus, sau la un atom de carbon secundar, în lipsa unuia terțiar. Cu alte cuvinte: carbocationii terțieri sunt mai stabili decât cei secundari, iar aceștia decât cei primari.

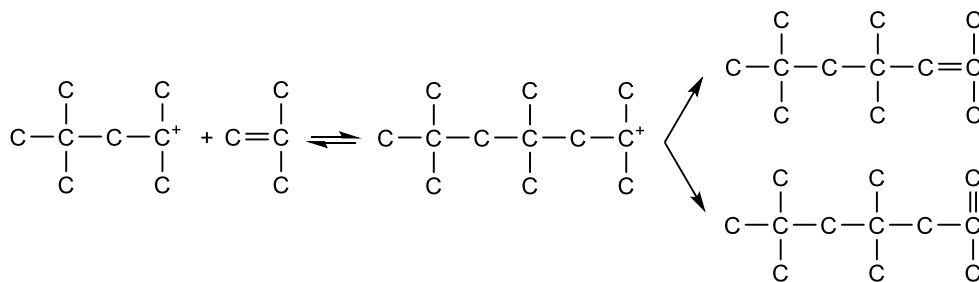
Reacțiile acestea de polimerizare sunt reversibile: prin acceptarea unui proton cedat de catalizatorul acid, dimerii I și II dau același carbocation ca în reacția de formare etc.

Cei patru izomeri ai triizobutenei, despre care s-a vorbit mai sus, se formează prin două reacții decurgând paralel: una între dimerul II și carbocationul monomerului:



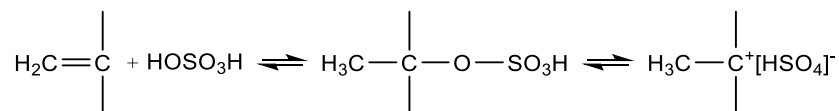


alta între carbocationul dimerului și izobutenă:



Aceste două reacții au loc în proporția 9:1. O altă reacție imaginabilă, adăția între dimerul I și carbocationul monomerului, nu are loc în realitate; sub acțiunea acidului, dimerul I se transformă în carbocationul dimerului și apoi în dimerul II, care reacționează mai ușor după schema întâi de mai sus. La alchenele superioare, reacția de polimerizare se complică încă și mai mult prin izomerizări produse de catalizatorul acid.

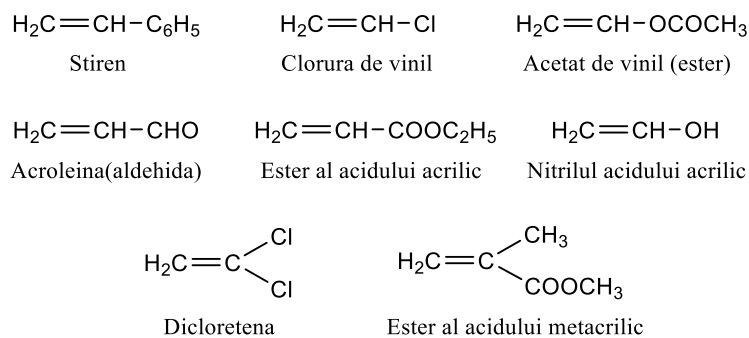
Reacția efectivă diferă puțin de formularea de mai sus prin aceea că ionii intermediari nu apar liberi, ca particule cu existență cinetică independentă, fiindcă mediul de reacție este practic nepolar și deci incapabil să solvateze acești ioni (v. p. 193). Între alchenă și acid se formează un ester, care este însă parțial ionizat:



Ionii formați în proporție mică rămân împreunați, sub formă de *perechi de ioni*, și se despart numai în momentul reacției (v. și cap. "Cationi și anioni organici").

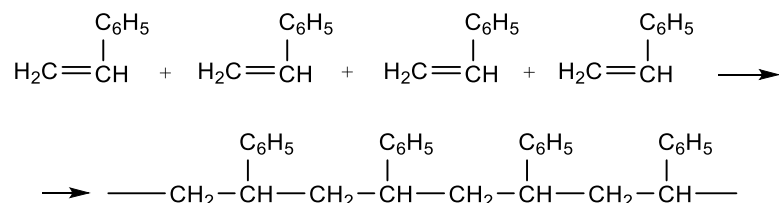
Dintre alchenele simple, etena nu se polimerizează sub acțiunea catalitică a acizilor tari, din cauza nestabilității carbocationului primar care ar trebui să ia naștere. În cataliză acidă se polimerizează alchenele cu formula generală  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$  și, mai ușor, cele cu formula  $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}_2$  (în care R este un radical alchil,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  etc.). Alchenele cu formula  $\text{RHC}=\text{CHR}$  se polimerizează mai greu decât izomerii lor cu grupă  $\text{CH}_2=$  marginală. Alchenele cu trei sau patru substituenți la atomii de carbon ai dublei legături se polimerizează și mai greu, probabil din cauza volumului mare al acestor substituenți, care îngreuiază accesul celui alt reactant (împiedicare sterică).

**Polimerizări prin reacții în lanțuite.** Monomeri. Unele alchene au o tendință deosebit de mare de a se polimeriza prin reacții în lanțuite, formând macromolecule. Reacționează astfel compușii care conțin grupa  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ , numită grupa vinil, sau unii compuși cu formula generală  $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}_2$ , de ex.:



Unii dintre compușii de acest tip, de ex. stirenul și esterul acidului metacrilic, suferă la conservare în stare pură sau la încălzire o așa-numită “polimerizare spontană”, spre deosebire de alchenele simple care nu se polimerizează fără catalizatori. Monomerii din această clasă sunt utilizați pe scară mare pentru polimerizări industriale.

Structura polimerilor. În reacția de polimerizare, moleculele monomerului se unesc în număr mare, prin covalențe, de ex. în cazul stirenului:



Valențele marginale se saturează în mod diferit, după metoda de polimerizare folosită (p. 269). Macromolecula formată are una din dimensiuni mult mai mare decât monomerul, celelalte două dimensiuni rămânând identice cu ale acestuia (macromoleculă filiformă).

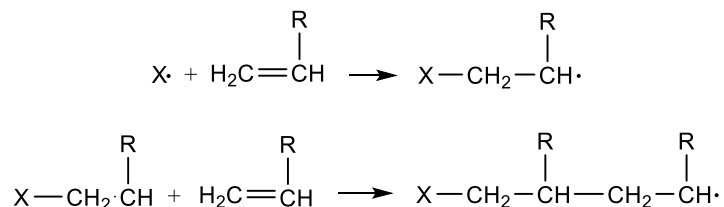
Cu foarte puține excepții, moleculele monomerului sunt așezate “cap la coadă”, în catena macromoleculei. Structurile de acest fel au fost determinate prin reacții de descompunere termică (de ex. prin formare de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , alături de stiren, la încălzirea polistirenului) sau prin reacții de oxidare (în cazul alcoolului polivinilic).

Cele mai obișnuite sunt reacțiile de polimerizare prin lanțuri radicalice. În afară de acestea se mai cunosc și reacții de polimerizare prin lanțuri ionice (p. 274). Cum cele dintâi au fost mult mai bine studiate, ele vor fi descrise în primul rând.

**Polimerizări prin mecanism radicalic.** Ca în orice reacție înlănțuită (v. și p. 181) se disting, în toate reacțiile de polimerizare, trei stadii principale;

1. *Reacția de inițiere*, în care se produce un radical liber inițial,  $\text{X}^\cdot$  (o moleculă cu un electron impar la unul din atomii ei).

2. *Reacția de propagare* sau de creștere, în care radicalul inițial se combină cu molecule de monomer, spre a forma noi radicali din ce în ce mai mari:



Acești radicali liberi intermediari nu pot fi izolați din cauza mării lor reactivități. Viața unui asemenea radical este foarte scurtă; reacțiile lanțului se repetă în succesiune foarte rapidă.

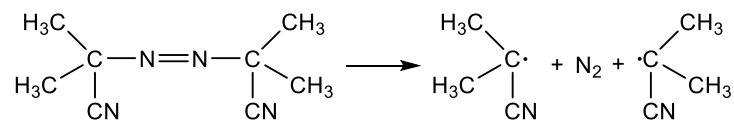
3. *Reacția de întrerupere* sau de încetare, în care radicalul polimer pierde starea sa de radical, devenind un polimer “mort”, adică o macromoleculă.

Mecanismul acesta prin radicali liberi este dovedit printr-un număr mare de fapte experimentale, ce se pot rezuma astfel.

*Reacția de inițiere.* Cel mai ușor se controlează o reacție de polimerizare prin folosire de *promotori*, adică de substanțe care la temperatura de reacție se descompun cu viteză mică în radicali liberi. Unul din promotorii des întrebuițați este peroxidul de benzoil, care se descompune, după cum s-a arătat (p. 259), în radicalii liberi  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$  și  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ . Esterii peracizilor, cum este perbenzoatul de *terț*-butil, disociază în mod similar în radicali liberi:



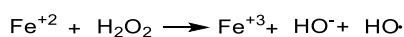
Mult utilizat este și un azo-derivat alifatic, azoizobutironitrilul, care se descompune încet, pe la 80-100°:



Mecanismul de mai sus al reacției de propagare presupune încorporarea unui fragment din molecula promotorului în macromolecula polimerului. Această prevedere a teoriei s-a putut verifica experimental într-un număr mare de cazuri.

Astfel, folosindu-se drept promotor în polimerizarea stirenului peroxidul de *p*-brombenzoil (care dă naștere radicalilor  $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}\cdot$  și  $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\cdot$ ) sau *p*-brombenzen-diazoacidul (care de asemenea dă naștere radicalului  $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\cdot$ ) și dozându-se bromul în polimerul obținut, măsurându-se pe de altă parte gradul de polimerizare al polimerului obținut (printr-una din metodele descrise mai departe) s-a ajuns la rezultatul că fiecare macromoleculă de polimer conține un radical provenit din descompunerea promotorului.

În tehnică este mult utilizată *metoda polimerizării redox*. Aceasta constă în faptul că inițierea este provocată de radicali liberi ce iau naștere în cursul unei reacții de oxido-reducere. De obicei, sistemul redox folosit este un peroxid, ca apa oxigenată, sau ionul de persulfat, și ionul unui metal tranzițional, capabil să cedeze un electron. Un astfel de sistem este reactivul Fenton, utilizat de mult (1894) în chimia preparativă, compus din apă oxigenată și sulfat feros. Între acești compuși, după Haber și Weiss (1932), se petrece reacția:



Radicalul hidroxil este inițiatorul propriu-zis al lanțului de reacții. Inițiatorii redox măresc atât de mult viteza de reacție încât este posibil să se lucreze la temperatură mult mai joasă decât cu inițiatorii obișnuiți. Metoda se aplică la polimerizările în emulsie (apoasă), în special pentru producția, cauciucului sintetic (W. Kern, în jurul anului 1940).

Reacțiile de polimerizare pot fi inițiate și prin agenți fizici, căldură sau lumină. Din unele considerații energetice și cinetice rezultă că *polimerizarea termică* (sau spontană) este inițiată prin ciocnirea bimoleculară a două molecule de monomer, activate termic, printr-un mecanism nelămurit încă bine.

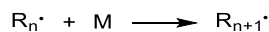
*Polimerizarea fotochimică* a fost observată la mulți monomeri vinilici. S-a stabilit că fiecare cuantă de lumină absorbită dă naștere unei molecule de polimer, desigur prin radicali liberi intermediari, știut fiind că lumina produce ușor descompuneri homolitice.

*Reacția de propagare.* Reacțiile de polimerizare sunt exoterme. Redăm, pentru câțiva polimeri, căldurile de reacție (măsurate direct calorimetric sau calculate din căldurile de ardere ale monomerilor și polimerilor respectivi); de asemenea se indică constantele de viteză,  $k$ , ale reacțiilor de polimerizare, la 60° (în  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (Walling; Bamford și Jenkins):

	kcal/mol	
Acetat de vinil	21,3	3700
Acrilat de metil	18,7	2090
Acrilonitril	17,3	1960
Stiren	16,4	170
Metacrilat de metil	13,0	734

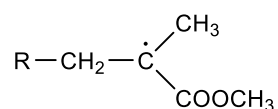
Se observă un oarecare paralelism între căldurile de reacție și vitezele de reacție.

Reacțiile de propagare (adițiile radicalilor în curs de creștere la moleculele de monomer)



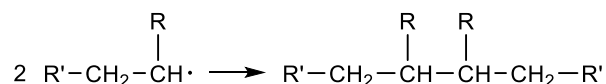
au energii de activare mici (cca. 5 kcal/mol), cum au de altfel reacțiile tuturor radicalilor liberi. Aceasta explică marea viteză a reacției de propagare. Energie de activare mică au și reacțiile de întrerupere, în timp ce reacțiile de inițiere au energii de activare mult mai mari, căci în aceste reacții se rupe o legătură covalentă ( $E = 22$  kcal/mol la polimerizarea metacrilatului de metil și 30 kcal/mol la stiren).

Viața radicalilor liberi inițiatori de lanțuri de polimerizare este foarte scurtă, timpul de înjumătățire, în medii inerte, fiind de  $10^{-11}$ - $10^{-9}$  secunde. Din cauza aceasta concentrația macroradicalilor în curs de creștere rămâne foarte mică. Despre acești radicali se pot obține informații prin metoda rezonanței electronice de spin (Ingram, 1958; Whiffen, 1959). Pentru a realiza concentrația necesară măsurărilor, se efectuează polimerizarea în sisteme rigide, precipitate, geluri sau sticle. Una din concluzii este că macroradicalul obținut din metacrilat de metil are, în concordanță cu construcția “cap la coadă” a macromoleculei, structura:

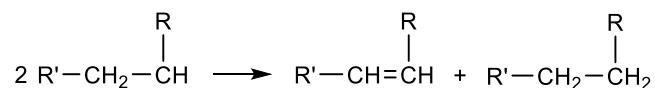


Adiția unui radical liber la dubla legătură vinilică este o reacție reversibilă. Aceasta explică depolimerizarea multor polimeri înalți, la temperatură ridicată. Astfel, polimetacrilatul de metil se transformă aproape complet în monomer la 300°; polistirenul distilat uscat dă, pe lângă stiren, și alți produși de descompunere.

**Reacții de întrerupere.** Măsurătorile cinetice (v. mai jos) arată că viteza reacției de întrerupere (în absența inhibitorilor) este de ordinul II față de radicalul polimer. Această reacție are deci loc prin ciocnire bimoleculară între două molecule de radical polimer. O asemenea reacție poate avea loc în două moduri diferite, anume prin *dimerizare*:

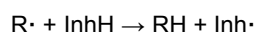
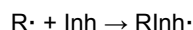


sau prin *disproporționare*, adică prin transferul unui atom de hidrogen între doi radicali:



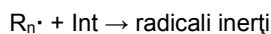
În unele reacții de polimerizare s-a putut dovedi primul mecanism. Astfel, la polimerizarea metacrilatului de metil cu azoizobutironitril marcat cu izotopul  $^{14}\text{C}$  la grupa CN, s-a putut dovedi că macromolecula conține două resturi de promotor și provine deci din împreunarea a doi macroradicali.

**Inhibitori.** Există substanțe care, adăugate într-un monomer lichid, în proporție mică sau foarte mică (ajungând până la 0.01%) împiedică polimerizarea. Acești *inhibitori* (Inh sau InhH) reacționează cu radicalul inițial  $\text{R}\cdot$  fie adiționându-l, fie cedându-i un atom de hidrogen:



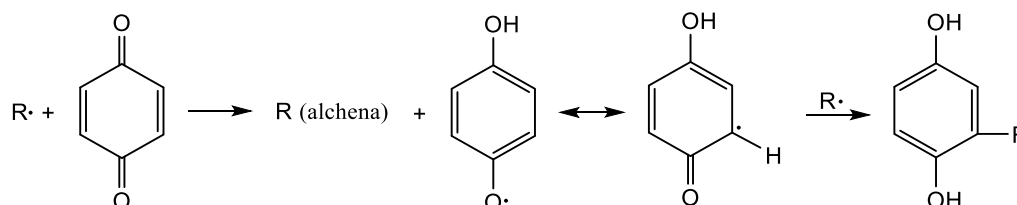
În ambele cazuri iau naștere radicali liberi inerti, incapabili de a reacționa cu monomerul spre a da naștere unei noi reacții de polimerizare. Inhibitorul se consumă deci în reacție, și anume, de obicei, dispare o moleculă de inhibitor pentru fiecare lanț de reacții întrerupt. Firește, în momentul când inhibitorul este consumat, reacția de polimerizare începe cu viteza ei normală.

Se numesc *întârziatori* (Int) substanțe mai puțin eficace decât inhibitorii, care nu împiedică radicalul inițial  $\text{R}\cdot$  să reacționeze cu monomerul M, ba chiar permit radicalului macromolecular să atingă dimensiuni considerabile, dar captează unii din acești radicali. Macroradicalul  $\text{R}_n\cdot$  are deci posibilitatea de a participa la două reacții concurente, din care una duce la un radical inert:



Printre inhibitorii de polimerizare se numără: hidrochinona (eficace numai în prezența aerului, care o transformă în chinonă), diferite chinone, unii alchil-fenoli (nu însă fenolul simplu), di- și trinitro-derivații aromatici și unele amine secundare aromatice (de ex. fenil  $\beta$ -naftilamina). În majoritatea lor acești compuși sunt și inhibitori de autoxidare (p. 258).

Chinonele pot acționa în mai multe moduri cu macroradicalii, de ex. ele extrag un atom de hidrogen dintr-un macroradical, pe care îl transformă într-o alchenă stabilă; hidrogenul extras este fixat de unul din atomii de oxigen, dând un radical aromatic stabilizat prin conjugare. Acesta nu poate iniția un nou lanț de reacții de polimerizare, dar se poate combina cu un alt radical:



S-a putut dovedi experimental încorporarea unei molecule de chinonă în anumiți polimeri. În alte cazuri s-a dovedit că se consumă o moleculă de chinonă pentru fiecare radical inițiator al unei polimerizări macromoleculare.

Nitro-derivații adăunează macroradicali la nucleul aromatic. Aminele secundare aromatice cedează probabil un atom de hidrogen macroradicalului.

Oxigenul molecular (aerul) inhibă sau întârzie mult unele reacții de polimerizare, ceea ce nu este surprinzător fiind cunoscută marea tendință a radicalilor liberi de a se combina cu molecule  $O_2$ . Așa se explică perioada de inducție ce se observă când unele polimerizări (de ex. ale acetatului de vinil, metacrilatului de metil și stirenului) sunt efectuate în prezența aerului. S-a stabilit că oxigenul este inclus în catena macromoleculară, care astfel are caracterul unui peroxid macromolecular, de ex., în cazul stirenului,  $R-OO-CH_2-CH(C_6H_5)-$ .

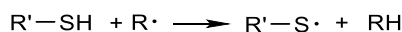
**Transfer de lanț.** Una din reacțiile caracteristice ale radicalilor liberi în soluție este de a extrage un atom de hidrogen dintr-o moleculă a dizolvantului (p. 376). Prin aceasta radicalul devine o moleculă stabilă, dar molecula dizolvantului se transformă într-un radical liber, capabil de a iniția un nou lanț de reacții. Rezultatul global al unui asemenea *transfer de lanț*, sau *transfer radicalic*, este că gradul de polimerizare este micșorat (viteza de reacție rămânând aproximativ aceeași) și fragmente ale dizolvantului sunt încorporate în polimer (Medvedev; Flory, 1940).

Atomii de hidrogen din hidrocarburi sunt cedați cu atât mai ușor cu cât legătura C-H este mai slabă și noul radical format este mai stabil. Din hidrocarburile saturate, hidrogenul este cedat în ordinea: terțiar > secundar > primar. Din hidrocarburile nesaturate este cedat hidrogenul din poziția alilică, iar din hidrocarburile aromatice hidrogenul din poziția benilică.

La polimerizarea stirenului, la  $60^\circ$ , în prezența următoarelor hidrocarburi aromatice, viteza de reacție (constantă de transfer de lanț) variază în ordinea următoare: benzen (1), toluen (7), etilbenzen (37), izopropilbenzen (46), trifenilmetan (194) (Mayo, 1947).

Dacă dizolvantul este  $CCl_4$ , radicalul polimer extrage, în mod similar, un atom de clor.

Sunt substanțe care cedează hidrogen cu mare ușurință, în schimb dau radicali cu capacitate redusă de a iniția lanțuri de reacții. Printre aceștia se numără mercaptanii (de ex. *n*-butil-mercaptanul și *n*-dodecilmercaptanul):



Asemenea substanțe, chiar în urme, influențează profund gradul de polimerizare. Din acest motiv sunt mult utilizate în industrie (de ex. în fabricația cauciucului sintetic) sub numele de *modificatori* sau *regulatori de polimerizare*.

În reacțiile de transfer de lanț, descrise mai sus, donorul de atomi de hidrogen poate să fie chiar produsul de reacție, adică polimerul macromolecular final. În cazul acesta se creează un centru nou radicalic la un atom oarecare al macromoleculei. Acest centru radicalic poate adăuga molecule de monomer, dând naștere unui *polimer ramificat*. Fenomenul acesta se observă de ex. la polietena obținută prin procedeul de polimerizare la presiune înaltă (v. mai departe); produsul de reacție are macromolecule mult ramificate.

Dacă se polimerizează un monomer în prezența unui polimer, obținut dintr-un monomer diferit, se obține un polimer ramificat cu catene laterale diferite de catena principală, un așa-numit *polimer de grefare*.

**Cinetica reacțiilor de polimerizare.** Cercetările cinetice au contribuit în mare măsură la cunoașterea mecanismului reacțiilor de polimerizare. Se pornește de la ipoteza că viteza reacției monomerului, M cu macroradicalul, R•, este independentă de lungimea acestuia. O asemenea comportare este foarte probabilă căci centrul radicalic activ, de la marginea macroradicalului în curs de creștere, este influențat numai de atomii din imediata sa vecinătate și aceștia sunt totdeauna aceiași, indiferent de lungimea macroradicalului. Cum concentrația radicalilor, în soluție, este foarte mică, putem admite că, din punct de vedere cinetic,  $[R\cdot] = [R\cdot]$ . Cele trei reacții esențiale ale lanțului sunt deci:



Admițând că promotorul (Prom•) se descompune printr-o reacție de ordinul I, dând un radical activ (R•) care se combină prin reacții de ordinul II cu molecule de monomer (M), dând radicali liberi identici din punct de vedere cinetic (R•), și că reacția de încetare este o reacție de ordinul II între doi macroradicali, rezultă următoarele ecuații cinetice:

$$\text{Viteza reacției de inițiere} = k_1[\text{Prom}] \quad (1)$$

$$\text{Viteza reacției de propagare} = k_2[R\cdot][M] \quad (2)$$

$$\text{Viteza reacției de încetare} = k_3[R\cdot]^2 \quad (3)$$

La tratarea cinetică se poate aplica metoda stării staționare (p. 165), căci  $k_3 \gg k_1$ . Deci curând după începutul reacției, se atinge o concentrație constantă  $[R\cdot]$ , așa încât viteza reacției de formare și viteza reacției de dispariție a radicalului reactiv devin egale:

$$k_1[\text{Prom.}] = k_3[R\cdot]^2 \quad (4)$$

de unde rezultă, pentru concentrația radicalilor liberi în starea staționară:

$$[R\cdot] = \sqrt{k_1[\text{Prom.}]/k_3} \quad (5)$$

Viteza globală a reacției de polimerizare, adică viteza cu care dispare monomerul [M], este determinată practic exclusiv de viteza reacției de propagare; ea se află introducând ec.5 în 2:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[M](k_1/k_3)^{1/2}[\text{Prom.}]^{1/2} \quad (6)$$

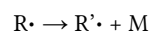
Așadar, viteza globală de polimerizare (în polimerizări fără transfer de lanț) este direct proporțională cu concentrația monomerului (este de ordinul I față de monomer) și cu rădăcina pătrată a concentrației promotorului. Cum viteza globală a polimerizării se poate măsura experimental, concluziile acestea ale calculului cinetic se verifică experimental. În cazul unei inițieri fotochimice, viteza globală este proporțională cu rădăcina pătrată a intensității luminii absorbite, ceea ce de asemenea se verifică experimental.

Gradul de polimerizare mediu  $n$  (p. 278) este egal (în absența unei reacții de transfer de lanț) cu raportul dintre viteza reacției de propagare și a reacției de terminare, pentru că acest raport arată câte reacții de propagare se produc (în medie) înainte ca un macroradical să dispară. Vom avea deci, introducând valoarea  $[R\cdot]$  din ecuația 5:

$$n = \frac{k_2[M][R\cdot]}{k_3[R\cdot]^2} = \frac{k_2[M]}{(k_1 k_3)^{1/2} [Prom.]^{1/2}} \quad (7)$$

După cum se vede, gradul de polimerizare este invers proporțional cu rădăcina pătrată a concentrației promotorului (respectiv cu rădăcina pătrată a vitezei reacției de inițiere). În polimerizarea termică a stirenului, viteza reacției de inițiere este exprimată prin  $k_1[M]^2$ , adică radicalul inițial se formează prin ciocnire bimoleculară între două molecule ale monomerului.

În cele de mai sus s-a ignorat faptul că la temperatură înaltă devine semnificativ procesul de depropagare, opus reacției II:



Viteza acestei reacții crește, cu temperatura. Există o temperatură la care vitezele de propagare și de depropagare ale lanțului ele reacție sunt egale; aceasta este numită *temperatură de plafonare* (ceiling temperature; Dainton și Ivin, 1958). La această temperatură, polimerul este în echilibru cu monomerul său, însă numai în prezență de centre active de polimerizare (radicali liberi); peste temperatura de plafonare, polimerul este instabil față de monomer; sub această temperatură este instabil monomerul. În absența de centre active de polimerizare, un polimer este aparent stabil chiar deasupra temperaturii de plafonare (metastabil). Temperatura de plafonare variază puțin și cu concentrația monomerului. Pentru polimerii vinilici tehnici curenți, la 25°, concentrațiile monomerilor la echilibru sunt mici ( $10^{-6}$  mol/l la polistiren și  $10^{-3}$  mol/l la polimetacrilat de metil).

De curând au fost descoperite metode (de ex. metoda luminării intermitente prin sector rotativ) pentru a măsura vitezele absolute ale reacțiilor elementare intermediare și concentrația efectivă a radicalilor în cursul reacției. Au fost găsite concentrații de ordinul  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  molare; viața unui radical este de ordinul câtorva secunde, în care timp se adăunează câteva mii de molecule de monomer (Melville).

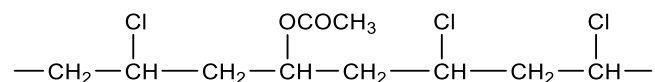
*Gradul de polimerizare.* Din considerațiile cinetice de mai sus rezultă că gradul de polimerizare (în polimerizări fără transfer de lanț) este cu atât mai mare cu cât reacția de propagare (viteza cu care dispare monomerul) este mai mare și cu cât viteza reacției de inițiere este mai mică. Aceasta din urmă fiind proporțională cu concentrația promotorului, descreșterea concentrației promotorului duce la o creștere a gradului de polimerizare, în concordanță cu experiența curentă.

Gradul de polimerizare depinde și de temperatură. Viteza reacției de propagare, enorm de mare (energie de activare foarte mică) nu variază decât puțin cu temperatura. Din cauza aceasta pot avea loc polimerizări chiar la temperaturi foarte joase, dacă se folosesc promotori speciali sau alte mijloace pentru a genera radicali liberi la aceste temperaturi. Ridicarea temperaturii provoacă creșterea vitezelor reacției de inițiere și a reacției de întrerupere, în timp ce viteza de propagare rămâne aproximativ constantă. De aceea urcarea temperaturii produce în general o scădere a gradului de polimerizare. Gradul de polimerizare este apoi dependent și de reacția de transfer de lanț. Variind acești factori este posibil, într-o largă măsură, să se obțină, în practică, gradul de polimerizare voit.

**Copolimerizarea.** Un amestec de doi monomeri vinilici se poate polimeriza astfel încât să rezulte un *polimer mixt* sau un *copolimer*. Prin polimerizarea unui amestec de clorură de vinil cu



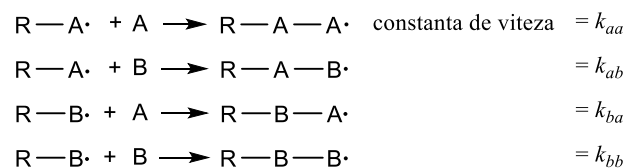
acetat de vinil se obțin macromolecule de forma:



Copolimerii au proprietăți diferite de ale polimerilor obținuți din fiecare din cei doi monomeri în parte și, de asemenea, diferite de ale amestecului acestor polimeri. Se fabrică, din această cauză, mulți copolimeri pentru diferite scopuri practice. Speciile curente de cauciuc sintetic sunt copolimeri ai butadienei cu stiren sau cu nitril acrilic.

Unele perechi de monomeri se copolimerizează ușor, de ex.: clorura de vinil cu acetatul de vinil; stirenul cu butadiena, clorura de vinil cu acrilonitrilul și cu metacrilatul de metil. Alți monomeri, deși polimerizabili separat, nu se copolimerizează, de ex. stirenul cu acetatul de vinil. Alteori se copolimerizează două substanțe, dintre care numai una este aptă să se polimerizeze singură, de ex. diclor- și tricloretena cu acetat de vinil; antracenul, și chiar benzenul, cu butadienă. În sfârșit se pot copolimeriza chiar două substanțe, inapte să se polimerizeze fiecare în parte, de ex. anhidrida maleică cu stilbenul. Copolimerii proveniți din monomeri ce nu se polimerizează separat conțin ambii monomeri în părți egale, alternând regulat în catenă.

La copolimerizarea unui amestec de doi monomeri, reactivitatea macroradicalului depinde de monomerul ce se află la un moment dat la marginea macroradicalului. Cu alte cuvinte, există în amestec macroradicali de două tipuri, așa că sunt posibile patru reacții, cu viteze diferite:



Comportarea atât de curioasă, la prima vedere, a amestecurilor de monomeri, se explică prin diferențele de viteze de reacție datorite polarității și efectelor sterice diferite ale grupelor marginale. Așa de ex., în cazul copolimerizărilor substanțelor care nu sunt apte să se polimerizeze singure, este evident că  $k_{aa}$  sau  $k_{bb}$  sau ambele sunt egale cu zero, în timp ce  $k_{ab}$  și  $k_{ba}$  au valori finite.

**Procedee tehnice de polimerizare prin mecanism radicalic.** 1. *Polimerizarea „în bloc”* se realizează dizolvând în monomer mici cantități de promotor (de ex. de peroxid de benzoil) și conservând câtva timp amestecul la temperatura optimă a reacției. Se obțin blocuri sau plăci masive de polimer (polimetacrilat de metil, polistiren), de obicei transparent, care se prelucerează prin mijloace mecanice.

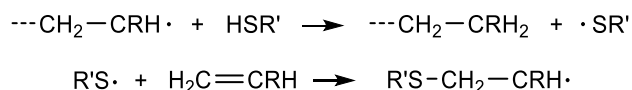
2. *Polimerizarea în soluție* se practică mai rar și numai în cazuri speciale. Gradul de polimerizare al polimerilor obținuți este mic, din cauza reacțiilor de transfer de lanț cu moleculele dizolvanului, iar dizolvanul se îndepărtează greu din polimer.

3. *Polimerizarea în emulsie*, aplicată întâi la fabricarea cauciucului sintetic, se bucură azi de mare răspândire. Monomerul, numai foarte puțin solubil în apă, sedispersează, sub formă de picături cu diametrul de 1-5 $\mu$ , în apă în care s-a dizolvat în prealabil un agent emulgator și un promotor. Drept agent emulgator se folosește un săpun (de ex. oleat de potasiu) sau sarea unui

acid sulfonic cu catenă alifatică lungă. Drept promotori servesc apa oxigenată sau persulfatul de potasiu. Viteza de reacție este mult mai mare decât în alte procedee. Polimerul se obține sub forma unei suspensii coloidale, un “latex artificial”, din care se precipită prin adăugare de electroliți. Polimerii obținuți în emulsie au grade de polimerizare foarte mari.

Caracteristic pentru procedeul polimerizării în emulsie este faptul că promotorul este dizolvat în apă (și nu în monomer). S-a arătat mai sus importanța metodei de inițiere prin sisteme redox, pentru polimerizarea în emulsie. Prin faptul că necesită o temperatură de lucru mai joasă, metoda aceasta permite să se evite, într-o oarecare măsură, ramificarea catenelor macromoleculare.

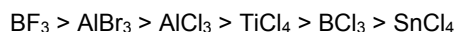
Pentru a nu ajunge la greutatea moleculară prea mari se folosesc, în procedeul polimerizării în emulsie, modificatori, de ex. dodecilmercaptanul, care reacționează în modul următor:



Sunt numeroase dovezi că polimerizarea propriu-zisă se petrece în soluție apoasă. Picăturile inițiale de monomer ale emulsiei servesc numai ca un rezervor pentru a menține concentrația de monomer în apă la saturație. Particulele inițiale de monomer, stabilizate prin molecule de săpun, dispar astfel în cursul reacției, iar în locul lor apar noi particule de polimer. Fiecare particulă de polimer provine probabil dintr-o singură reacție elementară de inițiere.

4. Polimerizarea în picături sau în perle se deosebește de polimerizarea în emulsie prin faptul că picăturile sunt mult mai mari (0,5 până la câțiva mm). Nu se folosesc agenți emulgatori (substanțe capilar-active), ci “stabilizatori de suspensii” (alcool polivinilic sau gelatină). Se folosesc promotori solubili în monomer și se agită puternic soluția. Procedeul se aseamănă deci cu o polimerizare în bloc, dar are toate avantajele polimerizării în emulsie, în ceea ce privește ușurința îndepărtării căldurii de reacție.

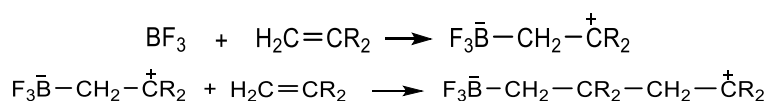
**Polimerizări prin mecanisme ionice.** 1. Lanțuri cationice. Unii monomeri vinilici, cum sunt izobutena,  $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH}_2$ ,  $\alpha$ -metilstirenul,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ , indenu și eterii vinilici,  $\text{CH}_2=\text{CH-O-R}$ , nu se polimerizează prin mecanismul radicalic obișnuit, ci numai sub acțiunea catalizatorilor electrofili (p. 193). Printre aceștia se numără o serie de halogenuri anorganice, cu atom central deficient în electroni (așa-numiți acizi Lewis, p. 216), ca de ex. următorii, înșirați în ordinea activității lor descrescând:



Cantitățile de catalizator necesare pentru a produce polimerizarea sunt în general foarte mici (de ex. 0,05% la polimerizarea izobutenei cu  $\text{BF}_3$  sau  $\text{AlCl}_3$ ). Mecanismul de reacție este înălțuit, căci polimerul izolat imediat după începerea reacției are greutate moleculară mare și aceasta rămâne practic constantă, până se termină monomerul (v. p. 263). Nu numai promotorii, dar nici inhibitorii radicalici obișnuiți, nu influențează mersul reacției. În schimb polimerizarea este puternic inhibată de substanțe bazice, ca aminele terțiare și eterii, care formează complecși stabili cu catalizatorii electrofili. Este astfel dovedit că polimerizările de acest tip decurg prin lanțuri cationice.

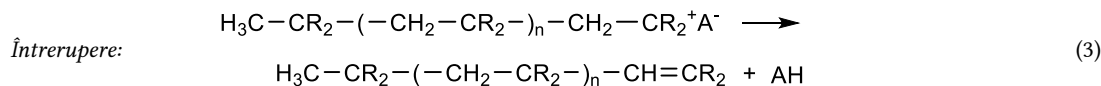
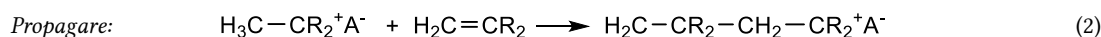
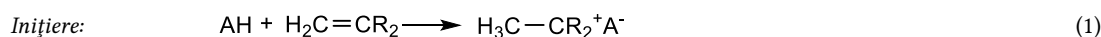
O caracteristică a polimerizărilor cationice este creșterea mare a gradului de polimerizare cu scăderea temperaturii. Astfel, la polimerizarea izobutenei cu  $\text{BF}_3$  sau  $\text{AlCl}_3$  se obțin, la temperatura camerei, numai polimeri cu molecule mici; la  $-15^\circ$ , gradul de polimerizare,  $n$ , atinge, după condițiile de lucru, valori între 50 și 300, în timp ce la  $-100^\circ$ ,  $n$  ajunge la 2500 și chiar mai mult. La această temperatură joasă, viteza de reacție crește într-atât încât este necesar să se utilizeze dizolvanți spre a se evita un mers exploziv al polimerizării. Macromoleculele obținute au structură liniară, sunt construite prin legarea monomerilor “cap la coadă” și posedă o dublă legătură marginală (identificată prin spectrul în infraroșu).

S-a admis un timp că între catalizator și alchenă se formează un complex cu caracter de cation, care inițiază un lanț de reacții:



O obiecție teoretică puternică împotriva acestui mecanism este despărțirea tot mai mare a sarcinilor, cerând o cheltuială de energie cu atât mai mare, cu cât devine mai lung ionul polimer în creștere. O obiecție practică este aceea că halogenurile de bor și de aluminiu nu rămân încorporate în polimer.

S-a observat că polimerizarea izobutenei și a altor monomeri, prin catalizatori electrofili, nu are loc atunci când materialele sunt perfect purificate și uscate. Catalizatorii sunt activi numai în prezența unor urme de substanțe donoare de protoni, ca  $\text{H}_2\text{O}$ , alcoolii,  $\text{ROH}$ , și acizii carboxilici,  $\text{RCOOH}$ , care au deci rolul de cocatalizatori (M. Polanyi, 1947). Se știe că aceste substanțe formează, cu molecule deficiente în electroni, complecși de forma  $[\text{BF}_3\text{OH}]\text{H}$  sau  $[\text{AlCl}_3\text{OR}]\text{H}$ , care se comportă ca acizi protici foarte tari. Catalizatorii electrofili acționează deci, foarte probabil, ca niște acizi protici, prin lanțuri de reacție cationice:



Se pune firește întrebarea pentru ce acizii protici obișnuiți, ca de ex.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nu polimerizează alchenele de tipul izobutenei decât până la dimeri, trimeri, tetrameri etc., în timp ce cataliza prin acizi complecși duce la grade de polimerizare mari.

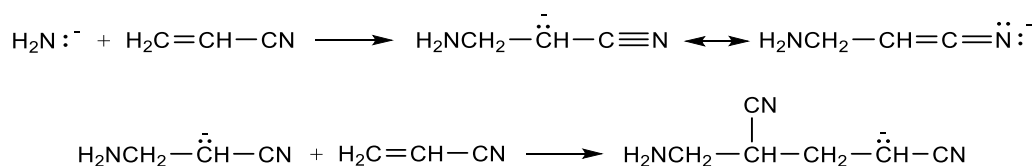
Gradele de polimerizare foarte mari, atinse în polimerizarea cationică la temperaturi joase, se datoresc faptului că viteza reacției 3 scade mult mai repede cu temperatura decât viteza reacției 1 (în timp ce reacția 2 este extrem de rapidă la orice temperatură). La temperatură joasă reacțiile de întrerupere se produc rar, de aceea lanțurile sunt lungi. La temperatură ridicată (adică la

temperatura camerei) raportul dintre vitezele reacțiilor 1 și 3 se apropie de unitate, de aceea  $n$  nu poate trece de 2 sau 3.

Polimerizarea în mediu acid se deosebește de cea cationică datorită proprietății pe care o au acizii obișnuiți de a forma esteri (sulfați acizi, p. 265), care la temperaturi joase sunt nedisociați în ioni. Pe de altă parte, la temperatura camerei, datorită reacțiilor de întrerupere frecvente, gradul de polimerizare rămâne, după cum s-a arătat mai sus, mic.

Concluzia importantă la care ajungem este că, între mecanismul polimerizărilor pas cu pas și al polimerizărilor prin reacții înlănțuite ionice, deosebirea nu este fundamentală ci graduală.

**2. Polimerizarea prin lanțuri anionice.** Un anion reactiv (o bază tare) se poate adăuna la dubla legătură a unui monomer vinilic, dând naștere unui nou anion și inițiind astfel o polimerizare prin lanțuri anionice. Se pretează cel mai bine la polimerizări prin acest mecanism, monomerii vinilici cu grupe atrăgătoare de electroni (COOR sau CN), ca acrilatul de metil, metacrilatul de metil și acrilonitrilul, deoarece aceste grupe stabilizează anionii prin conjugare. Drept promotor servește de ex. amidura de sodiu (sau mai exact ionul de amidură) în soluție de amoniac lichid:



În același mod, dar mai greu (temperatură mai înaltă), reacționează stirenul și izoprenul. Drept promotori servesc compuși organo-metalici, ca amil-sodiul sau butil-litiul.

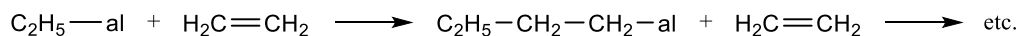
Cele trei tipuri de polimerizări, radicalic, cationic și anionic, ies frumos în evidență, în experiența următoare: un amestec echimolecular de stiren cu metacrilat de metil dă, când este tratat cu peroxid de benzoil, un copolimer cu compoziția molară 1:1; același amestec dă numai polistiren cu  $\text{BF}_3$  și numai polimetacrilat, în prezență de Na.

**Polimerizarea cu promotori organo-metalici.** Metoda industrială curentă pentru polimerizarea etenei prin lanțuri radicalice folosește presiuni neobișnuit de mari. În anul 1953, K. Ziegler a descoperit un promotor de un tip cu totul diferit de cei cunoscuți până atunci, care polimerizează etena la presiunea normală.

Promotorii de acest tip se obțin dintr-un compus organo-metalic, cum este trietil-aluminiul,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ , cu halogenura unui metal tranzițional, cel mai bine cu  $\text{TiCl}_4$ , într-un dizolvant, inert (benzină grea) și în absența totală a aerului și a umezelii (trietil-aluminiul fiind autoinflamabil). Cele două componente depun un precipitat brun. Etena introdusă în această suspensie se polimerizează cu viteză mare. În locul alchil-aluminiului se pot utiliza compuși alchilici de Li, Be, Mg, Zn, Tl și In; în loc de  $\text{TiCl}_4$ , se pot utiliza halogenuri de V, Cr și Zr. S-a crezut un timp că pentru a polimeriza etena este necesar ca promotorul să se găsească în stare de precipitat, dar mai târziu s-au descoperit promotori de același tip, solubili.

Despre proprietățile polietenei obținute prin acest procedeu v. p. 283.

Reacția comportă în aparență “intercalarea” moleculelor de etenă între atomul de aluminiu și restul etil (K. Ziegler, 1954) ( $\text{al} = 1/3 \text{ Al}$ ):



Această ipoteză nu dă însă socoteală de rolul esențial al titanului. Compusul organo-aluminic servește în realitate numai ca furnizor de grupe alchil pentru formarea unui compus organotitanic nestabil:

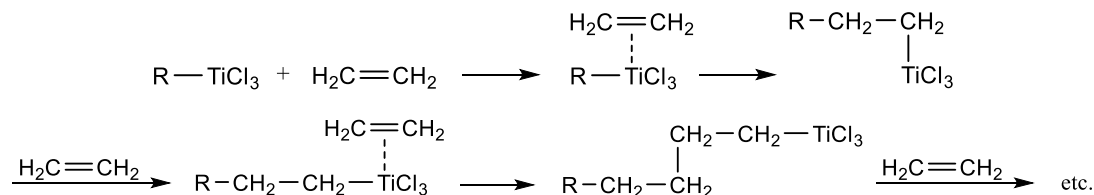


Mecanismul acesta este confirmat de faptul că din alți compuși organo-metalici, de ex. din dietil-zinc sau amil-sodiu se obțin promotori de polimerizare ai etenei la fel de activi ca din alchil-aluminiu. S-a propus de aceea un mecanism cu un intermediar organo-titanic (Nenițescu, A. Huch, C. Huch, 1956):

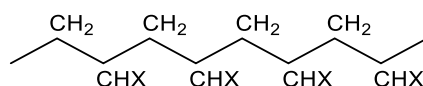


S-a reușit să se izoleze, în reacția dimetilclor-aluminiului cu tetraclorură de titan, *metil-triclor-titanul*,  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$ , care este un promotor, deși slab, pentru polimerizarea etenei (C. Bermann, 1959).

Nu se cunoaște exact modul în care acționează compusul organo-titanic,  $\text{RTiCl}_3$ . Nu este exclusă ruperea acestui compus în  $\text{TiCl}_3$  insolubil și radicali liberi, R, ce rămân absorbiți pe suprafața acesteia, inițiind progresiv polimerizarea (promotorii de acest tip sunt, cu puține excepții, insolubili; reacțiile sunt deci heterogene). O altă posibilitate este formarea unui complex  $\pi$ , între  $\text{RTiCl}_3$  și etenă: acesta se transformă apoi, prin rearanjare intramoleculară, într-o nouă moleculă de compus organometalic, în care se repetă formarea unui complex  $\pi$  și rearanjarea:



**Polimerizarea stereospecifică a 1-alchenelor.** Polimerul provenit dintr-un compus vinilic  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$  posedă o catenă de forma:



în care fiecare al doilea atom de carbon este asimetric, fiind legat de H, de X și de două catene de lungimi diferite. Totuși, cum cele două catene diferă numai prin lungimea lor, iar vecinătățile imediate ale fiecărui atom asimetric sunt identice, activitatea optică rezultată ar fi prea mică spre a putea fi măsurată, chiar dacă toți atomii de carbon ar avea aceeași configurație.

Considerând din acest punct de vedere configurațiile posibile ale catenei unui polimer vinilic, se vede că sunt trei posibilități: *a.* configurația atomilor de carbon asimetrici variază la întâmplare de-a lungul catenei; *b.* toți atomii asimetrici au aceeași configurație, așa că toate grupele X sunt plasate în mod ordonat, de o singură parte a catenei hidrocarbonate în zigzag; *c.* configurația atomilor asimetrici variază alternativ de-a lungul catenei. Aceste trei configurații posibile au fost numite *atactice*, *izotactice* și *sindiotactice* (fig. 54, p. 278).

Cu ajutorul unor promotori heterogeni de tip Ziegler (preparați în mod special din  $\text{TiCl}_3$ ) s-au putut obține polimeri izotactici, din 1-alchene, ca propena și 1-butena (G. Natta, 1955) (cu promotori solubili, sau prin celelalte metode de polimerizare se obțin numai polimeri atactici).

Polimerii izotactici au densități mai mari și se topesc la temperaturi mai înalte decât polimerii atactici. Prin analiza cu raze X s-a constatat că polimerii izotactici, cristalizați, posedă catene regulate de formă elicoidală.

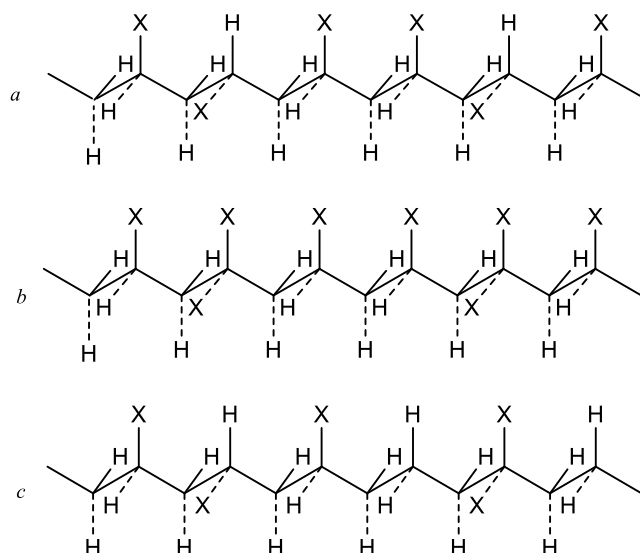


Fig. 54. Configurația catenei unui polimer vinilic:

*a* - atactică; *b* - izotactică; *c* - sindiotactică.

**Proprietățile polimerilor macromoleculari.** 1. *Gradul de polimerizare.* După cum s-a văzut, macromoleculele rezultate din polimerizarea derivaților vinilici sunt molecule filiforme, compuse dintr-un număr mare de resturi de monomer. Din însuși mecanismul reacției de polimerizare se poate prevedea că macromoleculele unui polimer înalt nu pot fi egale între ele, căci macroradicalul intermediar poate pierde starea de radical mai devreme sau mai târziu, după hazardul ciocnirilor cinetice. Polimerul rezultat este, de aceea, un amestec de macromolecule constituite după același principiu, dar având lungimi diferite. Prin aceasta, o substanță macromoleculară se deosebește principal de o substanță obișnuită cu molecule mici, moleculele acestea fiind toate riguros identice între ele.

Din cauza acestei plurimolecularități a polimerilor înalți, gradul de polimerizare măsurat prin metodele expuse mai jos reprezintă numai o valoare medie pentru toate moleculele prezente. Se vorbește de aceea de *grad de polimerizare mediu*. Macromoleculele de diverse mărimi, obținute din același monomer, formează o *serie polimer-omoloagă*.

Gradul de polimerizare mediu se află din greutatea moleculară medie a substanței, prin împărțire la greutatea moleculară a monomerului. Determinarea greutateii moleculare se poate face, cu bune rezultate, prin metoda presiunii osmotice, cu ajutorul unei membrane semipermeabile. Metodele crioscopice și ebullioscopice nu se pot aplica la polimerii înalți, căci, după cum se poate ușor calcula, combinațiile cu greutatea moleculară mai mari de 10.000 produc coborâri ale punctului de topire și urcări ale punctului de fierbere prea mici spre a putea fi măsurate.

Metodele cele mai importante folosite pentru determinarea greutateilor moleculare ale compuşilor macromoleculari sunt: măsurarea presiunii osmotice a soluției, determinarea

viscozității soluției, difracția luminii în soluție (Debye) și măsurarea vitezei sau a echilibrului de sedimentare în ultracentrifugă (Svedberg) (pentru ultima metodă, v. vol. II). Metoda viscozității cere o aparatură simplă și este mult utilizată în industrie. Pentru aplicarea acestei metode (empirice) este însă nevoie de o etalonare, care se face de obicei cu date obținute prin metoda presiunii osmotice (o metodă bine fundată termodinamic).

*Metoda presiunii osmotice* dă bune rezultate pentru toți compușii cu greutate moleculară de la 10.000 la 1.000.000, căci pentru asemenea compuși este ușor să se construiască membrane semipermeabile. Se utilizează mult membrane de celuloză (celofan). Pentru calculul greutății moleculare,  $M$ , se aplică ecuația cunoscută a lui van't Hoff:

$$M = \frac{RTc}{\pi} \quad (1)$$

În care  $R$  este constanta gazelor ( $= 0,082 \text{ l}\cdot\text{at/mol}\cdot\text{grd}$ ),  $T$  este temperatura absolută,  $c$  este concentrația soluției în grame la  $100 \text{ cm}^3$ , iar  $\pi$  este presiunea osmotică în atmosfere. Această ecuație se aplică la compuși cu macromolecule sferice (cum sunt mulți produși naturali: proteine, glicogen), chiar pentru soluții concentrate; la compuși cu macromolecule filiforme, raportul  $\pi/c$  crește cu concentrația. De aceea se măsoară  $\pi$  la mai multe concentrații și se extrapolează grafic sau prin calcul valoarea pentru  $c = 0$ .

*Metoda viscozității* necesită o determinare a viscozității soluției compusului macromolecular, cu ajutorul unui viscosimetru cu capilară sau cu bilă. Se numește *viscozitate relativă*,  $\eta_{rel}$ , a unei soluții, raportul ( $t_s/t_0$ ) dintre timpul de scurgere al soluției ( $t_s$ ) și timpul de scurgere al dizolvanțului ( $t_0$ ) prin viscosimetru. Se numește *viscozitate specifică*,  $\eta_{sp}$  creșterea viscozității pe care o produce o substanță, la dizolvarea ei într-un dizolvent:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{\text{soluție}} - \eta_{\text{dizolvent}}}{\eta_{\text{dizolvent}}} = \eta_{rel} - 1 \quad (2)$$

Se numește *viscozitate intrinsecă* raportul dintre viscozitatea specifică și concentrația  $c$  (în grame la  $100 \text{ cm}^3$  soluție) a polimerului, extrapolată pentru diluție infinită:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (3)$$

Pentru a afla  $[\eta]$  se determină  $\eta_{sp}$  la mai multe concentrații și se extrapolează grafic, liniar, pentru  $c = 0$ .

Se poate deduce teoretic (Einstein) că viscozitatea intrinsecă a soluțiilor conținând macromolecule sau particule coloide sferice este independentă de concentrație și de mărimea particulelor:

$$[\eta] = \text{constantă} \cong 0,025 \quad (4)$$

Dimpotrivă, viscozitatea intrinsecă a soluțiilor compușilor cu macromolecule filiforme este direct proporțională cu greutatea moleculară (Staudinger):

$$[\eta] = K_m \cdot M \quad (5)$$

sau cu gradul de polimerizare:

$$[\eta] = K_n \cdot n \quad (6)$$

(căci între greutatea moleculară a polimerului,  $M$ , și a monomerului,  $m$ , există relația  $M/m = n$ , așa că:  $K_n = K_m \cdot m$ ). Pentru a determina gradul de polimerizare  $n$ , după formula 6, este deci necesar să se cunoască constanta de proporționalitate  $K_n$ . Aceasta se află pornind de la câțiva termeni ai seriei polimer-omoloage studiate și determinându-le greutatea moleculară prin metoda presiunii osmotice. Constanta  $K_n$  (respectiv  $K_m$ ) astfel aflată este

valabilă pentru toată seria polimer-omoloagă, în dizolvantul respectiv și la aceeași temperatură (v. o aplicație în vol. II, “Celuloza”).

O formulă (tot empirică) ce dă rezultate mai exacte și, de aceea, mult utilizată, este:

$$[\eta] = K_m \cdot M^\alpha \quad (7)$$

în care exponentul  $\alpha$  are valori cuprinse între 0,60 și 1,00.

Se poate realiza o fracționare a unui polimer neomogen, de felul celor descriși aici, prin dizolvare parțială în diverși dizolvanți, termenii unei serii polimer-omoloage fiind cu atât mai solubili, cu cât au un grad de polimerizare mai mic. Se obțin astfel fracțiuni mai omogene în ceea ce privește gradul de polimerizare, dar nici pe calea aceasta nu se poate ajunge la produși compuși din molecule absolut egale între ele, cum sunt substanțele cu molecule mici.

*2. Proprietăți coloide.* Din cauza dimensiunii moleculelor lor, polimerii înalți au în soluție proprietăți coloide. Acești coloizi se deosebesc principial de coloizii de felul săpunului, căci la aceștia din urmă particula coloidă se formează prin asociația unui mare număr de molecule relativ mici, asociație realizată prin forțe van der Waals sau atracții electrostatice (“coloizi de asociație”). La polimerii înalți, particula coloidă este însăși macromolecula, în care toți atomii sunt uniți prin covalențe (“coloizi moleculari”).

Proprietățile coloide variază mult cu mărimea macromoleculelor. După Staudinger se deosebesc:

*Hemicoloizi*, cu gradul de polimerizare mai mic de 100 și cu o lungime a catenei principale din macromoleculă de 50-250 Å.

*Mezocoloizi*, cu  $n = 100 - 1000$  și lungimea catenei 250-2500 Å, și

*Eucoloizi* sau coloizi adevărați, cu gradul de polimerizare mai mare de 1000 și lungimea catenei ajungind până la, sau întrecând, 1  $\mu$ .

La hemicoloizi, proprietățile coloide sunt puțin pronunțate. Hemicoloizii se prezintă sub forma de prafuri amorfe sau de cleiuri, fără tendință de a forma fibre sau filme. Soluțiile lor au viscozitate mică.

Eucoloizii au dimpotrivă caracter de coloizi liofili. Ei apar sub formă de blocuri, fibre sau filme, cu mare rezistență mecanică. Soluțiile lor diluate sunt foarte vâscoase.

Mezocoloizii au proprietăți intermediare.

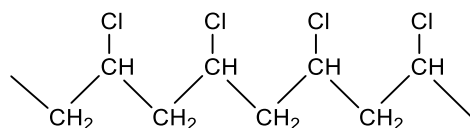
*3. Proprietăți mecanice.* Din punct de vedere practic, cele mai importante dintre proprietățile fizice ale polimerilor macromoleculari sunt marea lor rezistență la rupere, îndoire, forfecare, marea lor duritate și proprietatea de a forma fibre sau filme rezistente. Toate aceste proprietăți lipsesc substanțelor organice obișnuite compuse din molecule mici. Mulți polimeri macromoleculari au, la cald, o elasticitate asemănătoare cu a cauciucului, dar mai puțin pronunțată decât a acestuia (cauciucul el însuși este un polimer macromolecular; v. vol. II).



Aceste proprietăți mecanice remarcabile, pe care se sprijină aplicațiile practice ale polimerilor înalți, sunt determinate de structura lor macromoleculară liniară. Ele nu apar, sau sunt puțin pronunțate, la hemicoloizii cu grad de polimerizare mic. De asemenea, nu au rezistență mecanică unele substanțe macromoleculare, ale căror molecule nu sunt liniare, ci au formă sferică sau conțin catene mult ramificate.

În fibre, mai ales când acestea sunt supuse unei întinderi mecanice, macromoleculele se orientează cu dimensiunea lor cea mai lungă paralel cu axa fibrei. Între macromoleculele paralele din aceste fibre se stabilesc legături slabe, dar numeroase, prin forțe van der Waals, ceea ce mărește mult rezistența mecanică a fibrei.

Orientarea macromoleculelor în fibră se aseamănă cu așezarea regulată a moleculelor într-un cristal. De aceea, fibrele obținute din unii polimeri înalți se comportă, în stare întinsă, față de razele X, ca niște cristale, dând spectre de un tip special (spectre de fibre). Din acestea se poate calcula perioada de identitate a macromoleculii, adică acea porțiune compusă din una sau mai multe resturi de monomer, care se repetă identică de-a lungul catenei liniare, întocmai ca într-un cristal. Așa de ex., la policlorura de vinil s-a găsit că perioada de identitate este de 5,2 Å, de unde urmează că macromolecula are o formă în zigzag



întocmai ca la alcani (fig. 51, p. 227), iar perioada de identitate se compune din două resturi de monomer (distanța între două grupe CH<sub>2</sub>, în catena ondulată, fiind de 2,54 Å). Doi atomi de clor vecini nu sunt așezați în același plan (altfel perioada de identitate ar trebui să cuprindă un singur rest -CHCl-CH<sub>2</sub>- și să fie de cca. 2,6 Å).

Cu ajutorul razelor X nu se poate determina lungimea macromoleculelor, căci acestea fiind, inegale, marginile lor sunt repartizate neregulat în fibră și nu corespund unor planuri care ar putea determina o interferență a razelor X.

**4. Proprietăți termice.** Încălziți în stare solidă, polimerii înalți se înmoaie progresiv până devin fluizi, fără să se observe un punct de topire net ca la cristaloi. Sunt deci *termoplastici*. Datorită acestei proprietăți, polimerii înalți, înmuiați prin încălzire, pot fi presați în forme, ceea ce este de mare folos în aplicațiile lor practice. La răcire recapătă duritatea și rigiditatea inițială.

Polimerii nu pot fi transformați în vapori. Încălziți la temperatură mai înaltă (peste 200°) moleculele lor se rup în frânturi mai mici.

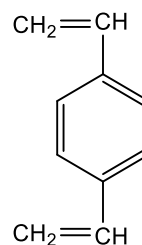
Macromoleculele sunt cu atât mai puțin stabile cu cât sunt mai mari. Uneori, macromoleculele pot fi rupte și prin mijloace mecanice, de ex. prin malaxare între doi cilindri sau prin forțarea soluției lor vâscoase, prin orificii fine (se observă o scădere a gradului de polimerizare). Ruperea macromoleculelor în timpul malaxării nu este însă întotdeauna un efect mecanic pur, ci fenomenul este complicat și printr-o rupere oxidativă cu oxigen din aer.

5. *Dizolvare și imbibitiție.* În cazul unui cristal compus din molecule mici, acestea se desprind, de pe suprafața cristalului, în momentul dizolvării, grație mișcărilor lor termice și încep să se miște printre moleculele dizolvanțului. Se vorbește de o presiune de dizolvare a moleculelor cristalului. În cazul unui polimer macromolecular, presiunea de dizolvare a macromoleculelor este extrem de mică, neglijabilă. Moleculele dizolvanțului au dimpotrivă mișcări termice rapide. Ele pătrund, în număr mare, între macromolecule, pe care le depărtează. Se observă de aceea o umflare a polimerului, care se încarcă cu mari cantități de dizolvanț, mărindu-și mult volumul fără însă a-și schimba forma. Fenomenul se numește *imbibiție*. Moleculele dizolvanțului, pătrunse în polimerul înalt, se fixează de macromolecule prin forțe slabe, formând o atmosferă de molecule străine în jurul lor (solvatare). Fenomenul imbibitiției se observă numai la coloizii moleculari, numiți de aceea liofili, și nu se produce la coloizii de asociație.

Abia în momentul când imbibitiția este destul de înaintată, macromoleculele pierd contactul unele cu altele și se pot mișca liber în soluție, cu alte cuvinte substanța se dizolvă. Din cauza dimensiunilor lor uriașe, macromoleculele au în soluție mișcări cinetice lente. Ele se stânjenesc unele pe altele, provocând vâscozitatea mare a soluției.

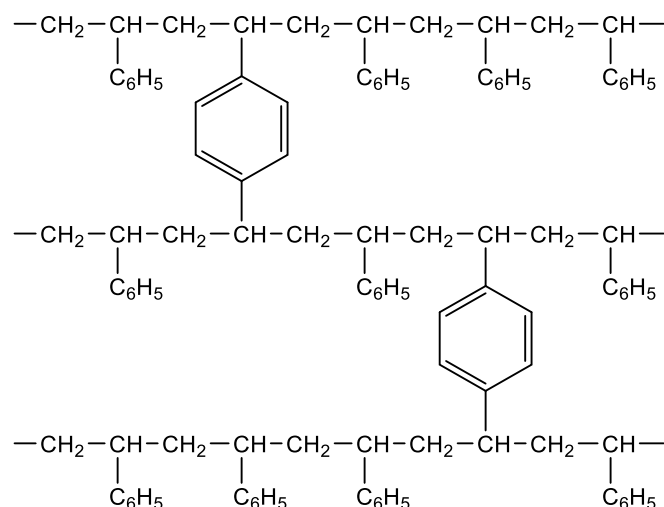
Din cauza fenomenului solvătării, premergătoare dizolvării, polimerii înalți nu se pot dizolva decât în dizolvanți cu o structură chimică asemănătoare lor. Astfel, o hidrocarbură macromoleculară, cum este polistirenul, se dizolvă în hidrocarburi, cum este benzenul; nu se dizolvă însă în apă, fiindcă apa nu poate solvata macromolecula polistirenului. Dimpotrivă, alcoolul polivinilic, care conține numeroase grupe OH, nu se dizolvă în dizolvanții organici, dar se dizolvă în apă, care solvatează grupele OH.

Solubilitatea scade cu gradul de polimerizare; la fel și capacitatea de imbibitiție.



Dacă se adaugă stirenului supus polimerizării o cantitate de 0,1% divinilbenzen, cu structura de mai sus, polistirenul rezultat are aspectul polistirenului normal, dar nu se mai dizolvă în benzen.

El se îmbibă cu acest dizolvant până la un punct destul de înaintat, fără a-și schimba forma, iar acest grad de îmbibare o dată atins absorbția de dizolvant încetează.



Polimerul format este compus din *macromolecule tridimensionale* și nu din macromolecule filiforme ca polimerii descriși până aici. În asemenea molecule uriașe toți atomii sunt legați prin covalențe. Dacă în polimerizarea de mai sus adaosul de divinilbenzen se mărește la 1%, macromolecula tridimensională devine atât de rigidă și compactă, încât imbibiția și, mai puțin încă, dizolvarea nu mai sunt posibile și polimerul se prezintă ca o sticlă impermeabilă pentru dizolvanți.

Macromoleculele tridimensionale formează, alături de macromoleculele filiforme, cele două tipuri principale de macromolecule ce apar în polimerii înalți. Macromolecule tridimensionale se întâlnesc în unele rășini sintetice importante, cum este bachelita, care însă nu se obține prin polimerizare, ci prin *reacții de policondensare*.

Spre deosebire de polimerii cu macromolecule filiforme, compușii macromoleculari tridimensionali nu sunt termoplastici, ci sunt termorigizi.

**Reprezentanți mai importanți.** Se descriu aici câteva hidrocarburi macromoleculare. Alți polimeri vor fi descriși mai departe împreună cu monomerii respectivi.

*Polietena* se obține industrial, începând din 1938, prin polimerizarea etenei lichide, la presiune mare (1.000-2.000 at) și la temperatură joasă, cu  $O_2$  ca promotor. Gradul de polimerizare variază după condiții și este, la produsul industrial obișnuit, de cca. 1800 (gr. mol. 50.000). Produsul este amorf, iar macromoleculele, compuse din catene  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ , identice aceloră din alcani, sunt ramificate. Punctul de topire este  $112-115^\circ$ , iar densitatea cca. 0,92-0,93. Produsul se prezintă ca o masă albă, flexibilă, translucidă, cu o foarte bună rezistență mecanică, electrică și chimică.

Polietena obținută prin polimerizare cu promotori organo-metalici are structură cristalizată și catene liniare, după cum arată analiza cu raze X.

Greutatea moleculară este în general mai mare; punctul de topire este cca. 135°, iar densitatea cca. 0,95.

*Poliizobutena* se obține prin polimerizarea izobutenei în reacții cu lanțuri cationice (v. p. 274). Polimerii obținuți la -15° sunt lichide extrem de vâscoase, ce se utilizează ca adaosuri în uleiurile de uns pentru îmbunătățirea curbei de viscozitate; cei obținuți la temperatură mai joasă (-100°) (opanol, vistanex) se prezintă ca o masă albă, cu proprietățile elastice și plastice ale cauciucului brut (dar fără posibilitatea de vulcanizare a acestuia).

*Polistirenul* cu grad de polimerizare mare (gr. mol. 250.000-1.000.000) se prezintă ca o sticlă perfect transparentă, ce poate fi lucrată la strung. Peste 100° devine plastic, iar la 150° poate fi injectat sau presat în forme (de obicei amestecat cu coloranți sau materiale de umplură). Polistirenul este, datorită proprietăților sale dielectrice remarcabile, un material izolant de mare importanță în electrotehnică și electronică. În formă de foi servește în industria cablurilor.

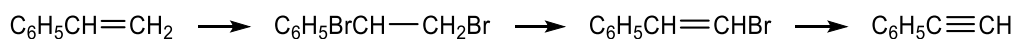
#### IV. HIDROCARBURI NESATURATE CU TRIPLĂ LEGĂTURĂ (ALCHINE SAU ACETILENE)

Numele hidrocarburilor din această clasă se formează înlocuind terminația *an*, a alcanului corespunzător, cu *ină*. Cel mai simplu termen al seriei poartă deci numele de *etină*, alături de care se întrebuințează mult și numirea mai veche de *acetilenă*. Radicalul  $\text{HC}\equiv\text{C}-$  se numește *etinel*, iar radicalul  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$  *propargil*. Formula generală a seriei omoloage este  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

**Metode de preparare.** 1. Dihalogeno-alcanii, conținând cei doi atomi de halogen la atomi de carbon învecinați, elimină două molecule de hidracid când sunt tratați cu hidroxid de potasiu în soluție alcoolică sau cu amidură de sodiu. Cum 1,2-dihalogeno-alcanii se obțin din alchene prin adiție de halogen, reacția aceasta constă de fapt în înlocuirea unei duble legături printr-o triplă legătură:



Eliminarea acidului bromhidric se poate face și în două etape. Astfel, dibrom-feniletanol, obținut prin adiția bromului la stiren, elimină ușor o moleculă de acid bromhidric și dă bromstiren și ceva mai greu pe a doua, trecând în fenilacetilenă:



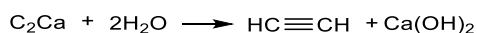
2. Omologii acetilenei se obțin din compuşii sodați sau magnezieni ai acetilenei, în modul arătat mai departe (p. 290).

3. Omologii acetilenei cu grupă acetilenică marginală se izomerizează prin încălzire cu hidroxid de potasiu, dând dialchil-acetilene:



Reacția inversă se petrece prin încălzire cu sodiu, formându-se intermediar acetilura de sodiu (A. E. Favorski, 1888).

4. Primul termen al seriei omoloage, *acetilena* sau *etina*, se obține industrial în cantități imense, prin descompunerea carburii de calciu cu apă (F. Wohler, 1862):



Rețeaua cristalină a carburii de calciu este compusă din ioni  $\text{Ca}^{2+}$  și din ioni  $\text{C}_2^{2-}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); aceștia din urmă nu sunt stabili în prezența apei, ci extrag instantaneu ioni  $\text{H}^+$ , din moleculei  $\text{H}_2\text{O}$ , dând ioni  $\text{HO}^-$ .

Acetilena obținută din carbura de calciu conține mici cantități de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{S}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ , vinilacetilenă, diacetilenă și alți compuși. Aceste impurități pot fi îndepărtate prin spălare cu o soluție de dicromat și acid sulfuric sau alți reactivi.

Carbura de magneziu,  $\text{Mg}_2\text{C}_2$ , dă prin hidroliză cu apă, ca produs principal, *propina*,  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ , de unde s-a admis că rețeaua acestei carburi este construită din ioni  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{C}_3^{4-}$ . O altă carbura de magneziu,  $\text{MgC}_2$ , care se obține din acetilena și  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , și care dă acetilena în contact cu apa, este nestabilă la temperatură înaltă, transformându-se în  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  și C.

5. Acetilena se formează prin sinteză directă din elemente:



Reacția fiind endotermă, echilibrul este deplasat cu atât mai spre dreapta cu cât temperatura este mai ridicată. Calculul termodinamic arată că acetilena începe să se formeze abia peste  $3000^\circ$  (v. p. 157). Într-adevăr se obțin mici cantități de acetilenă în zona unui arc electric, între electrozi de cărbune, într-o atmosferă de hidrogen. Reacția aceasta nu are aplicații, în schimb prezintă interes practic mare formarea acetilenei din hidrocarburi, de ex. din metan, în acest caz se obține acetilenă, cu randamente economic acceptabile la temperaturi de peste  $1500^\circ$ :



Condițiile termodinamice ale acestei reacții pot fi calculate cu ajutorul ecuațiilor de entalpii libere de formare (p. 154). Scăzând ecuația entalpiei libere de formare din elemente a metanului, din ecuația similară a acetilenei, se află ecuația variației entalpiei libere standard a reacției de formare a acetilenei din metan:

$$\Delta G^\circ = 53\,350 - 12,7\,T - 2(-21\,470 + 26,0\,T) = 96\,290 - 64,7\,T$$

Din această ecuație rezultă că entalpia liberă se anulează, adică  $\Delta G^\circ = 0$  ( $K_p = 1$ ) când  $T = 1488^\circ\text{K}$  sau  $t = 1215^\circ\text{C}$  și devine negativă peste această temperatură. Condițiile de echilibru sunt deci favorabile formării acetilenei la temperaturi de peste cca.  $1200^\circ$ . La aceste temperaturi, sistemul termodinamic cel mai stabil este însă  $2\text{C} + \text{H}_2$ ; cum la

aceste temperaturi vitezele reacțiilor dintre gaze sunt foarte mari, acetilena tinde să se descompună repede în carbon și hidrogen. Pe de altă parte, sub 1200° acetilena, în prezența hidrogenului, devine termodinamic instabilă în raport cu alte hidrocarburi ( $C_2H_4$  și  $CH_4$ ). De aceea, gazul trebuie răcit brusc, imediat după ce părăsește zona de reacție. Sub temperatura de cca. 100°, acetilena (deși termodinamic instabilă) nu se mai descompune cu viteză apreciabilă din cauza inerției moleculelor. Reacția de piroliză a metanului are loc cu o mărire de volum, așa că lucrul la presiune redusă este favorabil formării acetilenei.

Reacția aceasta se aplică industrial, în diferite variante. În *procedeul eu arc electric*, metanul este trecut, la presiunea ordinară, cu un timp de contact de o fracțiune de secundă, printre electrozi metalici și apoi răcit cu o ploaie de apă. Gazul obținut conține 9-12% volume  $C_2H_2$  (teoretic gazul ar putea conține 25%). Aceasta se izolează prin dizolvare, sub presiune, în apă sau în dizolvanți adecvați, ca N-metilpirolidona. Ca produs secundar se formează în mici cantități *diacetenă*,  $C_4H_2$ , un compus exploziv.

*Procedeul arderii incomplete* constă în trecerea unui amestec de metan cu oxigen, în arzătoare speciale, așa încât căldura necesară reacției endoterme este furnizată de arderea unei părți din metan. Gazele de ardere, cu 8-10%  $C_2H_2$ , mai conțin  $H_2$ , CO și  $CO_2$ . *Procedeul termic* (regenerativ) constă în trecerea alternativă, peste o masă ceramică specială, întâi a unui amestec de metan și aer, pentru încălzirea masei (la cca. 1500°), apoi a metanului curat care se pirolizează. Adăugarea altor hidrocarburi (etan, propan), în metan, mărește mult randamentul în acetilenă.

**Proprietăți fizice și termotehnice.** Primii termeni ai seriei omoloage a hidrocarburilor acetilenice sunt gaze, cu următoarele puncte de fierbere, la 760 mm:

		p.f.			p.f.
acetilenă	$HC\equiv CH$	-83,8°	1-butină	$C_2H_5-C\equiv CH$	+8,6°
propină	$CH_3-C\equiv CH$	-23,3°	2-butină	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	27,2°

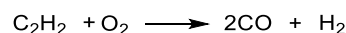
Densitățile sunt mai mari decât ale termenilor corespunzători din seria alchenelor. Solubilitatea în apă este mult mai mare decât aceea a celorlalte hidrocarburi. Un volum de acetilenă se dizolvă, la temperatura și presiunea ordinară, într-un volum egal de apă; solubilitatea crește mult cu presiunea.

Cei patru atomi care constituie molecula acetilenei sunt coliniari (v. p. 71). De aceea, nu se poate introduce o triplă legătură în cicluri de 3-7 atomi de carbon, care ar avea astfel o tensiune prea mare. Cel mai mic ciclu în care este posibilă introducerea triplei legături este ciclul de 8 atomi (Blomquist, 1951), dar ciclooctina este nestabilă.

După cum s-a arătat mai sus, acetilena este, la temperaturi joase, un *compus termodinamic nestabil* față de elementele componente. De aceea, acetilena se poate descompune exploziv, în 2 C și 2  $H_2$ . Explozia poate fi inițiată prin căldură, printr-o scânteie electrică sau prin explozia unei capse de fulminat de mercur și chiar spontan, adică fără o inițiere aparentă, în special la presiune mărită (căldura degajată  $\Delta H_{298}^0 = -54,9$  kcal/mol). Din cauza aceasta, lucrul cu acetilenă sub presiune impune precauții speciale. Cilindrii de oțel în care se încarcă acetilena sunt umpluți, fără spații libere, cu o masă minerală poroasă care împiedică propagarea exploziei; această masă este îmbibată cu acetonă, în care acetilena se dizolvă sub presiune.

Cantități mari de acetilenă se utilizează pentru sudura metalelor. Flacăra suflătorului de acetilenă cu oxigen atinge o temperatură mai înaltă (peste 3000°) decât flacăra altor gaze combustibile. Această temperatură înaltă nu se datorește atât de mult căldurii de ardere a

acetilenei (care, la volume egale, nu este decât cu 45% mai mare decât a metanului și mult mai mică decât a butanului), ci vitezei mai mari de reacție. Arderea acetilenei se produce în două etape, dintre care prima, care decurge conform ecuației:

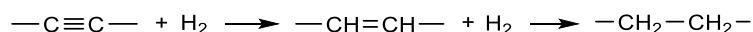


are loc în regiunea de temperatură maximă a flăcării suflătorului.

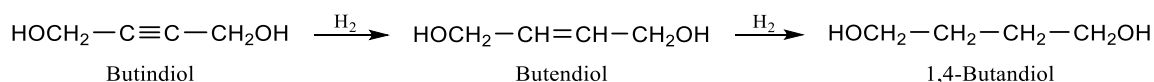
**Proprietăți chimice.** Reacțiile acetilenei se pot împărți în trei grupe: reacții de adiție, polimerizări și reacții ale grupelor metinice.

1. *Reacții de adiție.* La tripla legătură a derivaților acetilenei se adăunează aceiași reactivi ca la dubla legătură alchenică. Adiția se face în două etape succesive; una duce la derivați etenici, iar cealaltă la derivați saturați.

a. Hidrogenarea poate fi astfel condusă, încât să se oprească la derivatul etenic:

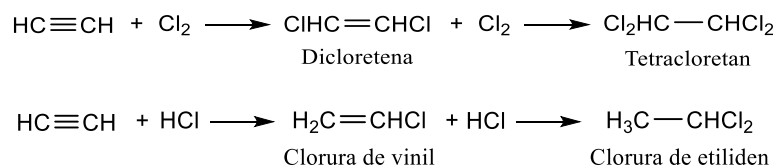


Ca exemplu vom menționa reacția:

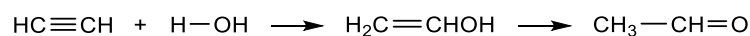


Pentru hidrogenarea parțială a unei alchine la o alchenă, cel mai indicat este un catalizator de paladiu, pe suport de carbonat de calciu, otrăvit cu plumb (H. Lindlar, 1952). Se obține stereoselectiv izomerul *cis* (v. p. 220 și 781).

b. Halogenii se adăunează la alchine direct (p. 420), iar hidracizii sub acțiunea catalitică a clorurii mercurice:

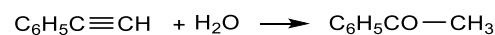


c. Adiția apei (M. G. Kucero, 1881) se realizează prin introducerea acetilenei într-o soluție diluată de acid sulfuric conținând sulfat de mercur. Schematic, reacția se poate formula admitând ca intermediar alcoolul vinilic (v. și p. 657); acesta fiind un enol se izomerizează dând acetaldehidă:

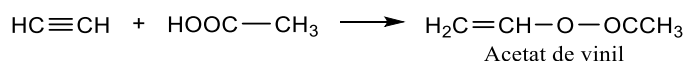
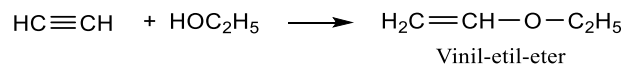


La omologii acetilenei, adiția apei reușește mai ușor decât la primul termen al seriei, și anume catalizatorul de mercur, în unele cazuri, nu mai este necesar. Din fenilacetenă se obține, prin

încălzire cu acizi diluați, o cetonă, acetofenona:



d. Asemănător cu adiția apei și sub acțiunea aceluiași catalizator, sulfatul de mercur (sau mai bine a unui catalizator compus din  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ,  $\text{BF}_3$  și  $\text{HgO}$ ), se pot adăuna la acetilenă alcooli (A. E. Favorski, 1887) și acizi. Primii dau naștere eterilor alcoolului vinilic, Cum este vinil-etil-eterul, iar cei din urmă esterilor alcoolului vinilic, de ex. acetatului de vinil:

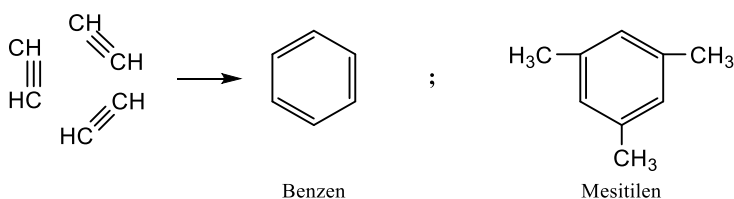


În ambele cazuri, reacția trebuie astfel condusă încât să fie de față un exces mare de acetilenă, altfel derivații vinilici adăunează încă o moleculă de alcool sau de acid și dau acetalul sau acetatul acetaldehidei:



Adiția alcoolilor la acetilene, pentru obținerea eterilor vinilici, reușește și în cataliză bazică, prin încălzirea celor două componente la  $150^\circ$ , în prezența hidroxidului de potasiu (E. Favorski, 1943).

2. *Reacții de polimerizare.* a. Condusă prin tuburi încălzite la  $600-800^\circ$ , acetilena se transformă într-un gudron, care conține ca produs principal benzen (cca. 30%), alături de toluen, naftalină și de hidrocarburi aromatice superioare cu inele condensate, asemănătoare celor izolate din gudroanele cărbunilor de pământ (M. Berthelot, 1866):

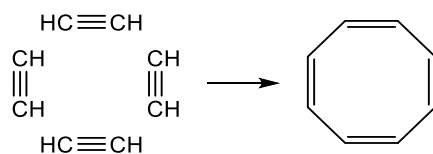


Omologii acetilenei pot fi polimerizați și în condiții mai blânde, sub acțiunea acidului sulfuric concentrat. Metilacetilena (propina) dă astfel trimetil-benzenul simetric sau *mesitilenul*.

În prezența unui catalizator obținut din nichel-tetracarbonil și trifenil-fosfină,  $(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{:P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ , acetilena este transformată în benzen, la  $60-70^\circ$ , cu un randament de 80%, în timp ce alchinele monosubstituie dau derivați 1,3,5- sau 1,2,4-trisubstituiți ai benzenului (W. Reppe, 1948).

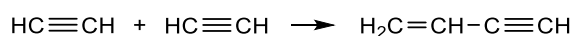


b. Sub acțiunea catalitică a cianurii de nichel la, 20 at și 60-70°, acetilena se polimerizează într-un mod neașteptat, dând, cu randament mare, ciclooctatetraena (W. Reppe, 1945):

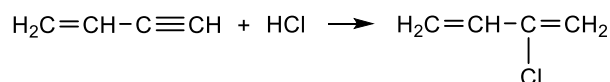


Reacția aceasta este exotermă ( $\Delta H = -170$  kcal/mol), ca de altfel toate reacțiile de polimerizare.

c. În prezența unui catalizator (complex de clorură cuproasă și clorură de amoniu, în soluție apoasă) se formează vinilacetilena (J. A. Nieuwland, 1931):



Acest compus foarte nesaturat are o triplă legătură reactivă. Prin adiția acidului clorhidric în soluție apoasă, în prezența clorurii cuproase, el dă clor-butadiena (*cloropren*):



Prin adiția apei, care are loc după schema descrisă mai înainte, se obține metil-vinil-cetona:



Prin polimerizarea cloroprenului se obține un cauciuc sintetic (policloropren, neopren).

d. Încălzită în prezența cuprului metalic și a urmelor de oxigen, la 200-250°, acetilena se transformă într-un polimer macromolecular, voluminos, cu formula  $(\text{CH})_n$ , numit *cupren*.

3. *Compuși metalici ai alchinelor*. Datorită hibridizării *sp* a atomului de carbon triplu legat, atomii de hidrogen ai grupelor  $\equiv\text{CH}$  au caracter slab acid și pot fi înlocuiți cu metale (v. “Combinații organo-metalice”).

Carbonul hibridizat *sp* din acetilene conține o proporție mai mare de orbital *s* (1/2), decât atunci când este hibridizat *sp*<sup>2</sup> (1/3 orbital *s*) sau *sp*<sup>3</sup> (1/4 orbital *s*). Orbitalul 2*s*, fiind de energie mai joasă decât orbitalii 2*p* (fig. 10, p. 63), carbonul hibridizat *sp* reține mai strâns electronii săi, este mai negativ decât în starea de hibridizare *sp*<sup>2</sup> și *sp*<sup>3</sup>; în consecință, protonul este cedat mai ușor, legătura C-H din acetilene este mai acidă decât aceea din alchene și din alcani.

a. *Compuși alchinelor cu metale alcaline și alcalino-pământoase*. Trecută peste sodiu metalic, încălzit la 150°, acetilena trece în *acetilură de sodiu*:

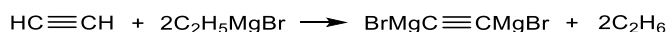


Pentru scopuri preparative, acetilura de sodiu se obține mai ușor introducând acetilenă uscată, într-o soluție (albastră) de sodiu metalic în amoniac lichid, până la decolorare. Hidrogenul degajat în această reacție reduce o treime din acetilenă la etenă. Această reacție secundară se poate evita, preparând întâi o soluție de amidură de sodiu,  $\text{NaNH}_2$ , prin tratarea soluției de sodiu în amoniac cu cantități catalitice de azotat feric sau clorură ferică. În această soluție se introduce apoi acetilenă, sau acetilene monosubstituite,  $\text{RC}\equiv\text{CH}$ , care reacționează la fel. Soluțiile amoniacale de acetilură de sodiu astfel obținute se utilizează direct în sinteze.

*Acetilura disodică*,  $\text{Na}_2\text{C}_2$ , se obține prin încălzirea acetilurii monosodice, la cca.  $220^\circ$ . Carbură de calciu,  $\text{CaC}_2$ , este de fapt o *acetilură de calciu*, conținând, după cum s-a arătat mai sus, ioni  $\text{C}^{2-}$ .

Acetilurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase sunt rezistente la temperatură înaltă, în schimb reacționează energic cu apa, regenerând alchinele respective.

*Compusul dimagnezian al acetilenei* se obține introducând acetilenă în soluția unui compus organo-magnezian obișnuit (J. Joțici, 1902):



Acest compus dimagnezian este utilizat mult, alături de acetilură monosodică, în sinteze. Acetilenele monosubstituite,  $\text{RC}\equiv\text{CH}$ , formează în mod similar compuși monomagnezieni.

*b. Compușii alchinelor cu metale tranzitionale.* Introducând acetilenă într-o soluție amoniacală de cupru monovalent se depune un precipitat amorf, roșu-violet, de *acetilură cuproasă*,  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ . În mod similar, dintr-o soluție amoniacală a unei sări de argint, acetilena precipită *acetilură de argint*,  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ , la început galbenă apoi cenușie. Se cunosc și compuși acetilenici ai mercurului bivalent.

Din modul cum se formează, se vede că acetilurile metalelor tranzitionale sunt stabile față de apă (numai acizii tari le descompun, regenerând acetilena). Pe de altă parte, încălzite în stare uscată sau lovite, ele explodează cu mare violență. Acetilura de cupru servește la recunoașterea calitativă a acetilenei în amestec cu alte gaze.

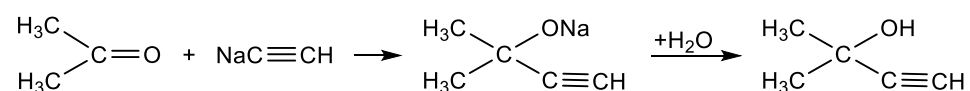
*c. Reacțiile acetilurilor metalice.* Acetilura de sodiu, în soluție de amoniac lichid, reacționează cu bromuri și ioduri de alchili primari, dând mono-alchil-acetilene, de ex.:



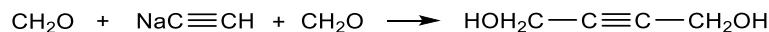
(Halogenurile de alchili secundari și terțiari elimină, în aceste condiții, hidracid, dând alchene.)

Compușii magnezieni ai acetilenelor reacționează la fel ca derivații organo-magnezieni obișnuiți, dar mai puțin energic decât aceștia.

Acetilurile sodice (cel mai bine în amoniac lichid) și acetilurile magneziene (în eter) reacționează cu aldehide și cetone, dând *alcooli acetilenici* (A. E. Favorski), de ex.:



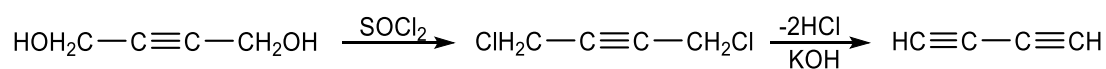
Formal, asemănător reacționează acetilena cu formaldehidă, dând 1,4-*butindiol* (W. Reppe, 1945):



Condițiile de lucru sunt însă diferite: se comprimă acetilenă la 5 at și 100°, într-o soluție de formaldehidă, în prezență de acetilură de cupru drept catalizator.

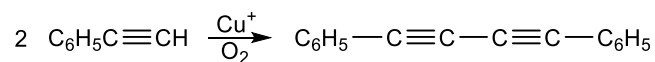
Din aceleași materii prime, dar în alte proporții, se obține *alcoolul propargilic*,  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ .

**Poliine.** *Diacetilena*, care, după cum s-a spus mai sus, se formează, împreună cu triacetilena, ca produs secundar la sinteza acetilenei din metan în arcu electric, se obține sintetic pe calea următoare, din 1,4-butindiol:

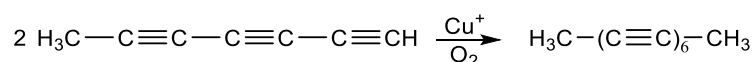


Diacetilena este un gaz (p. t. -36°; p. f. 10°), care dă cu sodiu metallic, în soluție de amoniac lichid, un compus monosodic și un compus disodic, ce sunt utilizați în sinteze la fel ca derivații corespunzători ai acetilenei.

O metodă generală pentru a obține diine și poliine constă în oxidarea acetilurilor cuproase cu clorură cuprică sau fericianură de potasiu sau, mai bine, în agitarea alchinei inițiale cu o soluție de clorură cuproasă și clorură de amoniu, în prezența oxigenului. Astfel din fenilacetilenă se obține difenil-diacetilenă:

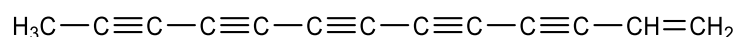


Prin această metodă au fost obținute numeroase poliine, unele cu catene lungi, de ex.:



Poliine de acest fel au fost utilizate în sintezele carotinoidelor și ale altor produși naturali.

În anii din urmă au fost descoperite numeroase poliine în natură, anume în plante din familiile compozitelor și umbeliferelor. Acești compuși posedă catene liniare de 8 până la 18 atomi de carbon și grupe funcționale (alcooli, acizi, amide etc.). Ca exemplu vom menționa următoarea *pentain-enă*, galbenă, izolată din floarea-soarelui (N. A. Sorensen, 1954):



**Reprezentanți mai importanți ai clasei.** Cel mai important reprezentant este primul termen al seriei, *acetilena*. În afară de larga utilizare a acestei substanțe pentru sudură, ea mai servește ca materie primă pentru obținerea industrială a unor produși de mare tonaj, ca: acetaldehida, acidul acetic, anhidrida acetică, acetatul de etil, clorura de vinil, acetatul de vinil și polimerii lor, vinilacetilena, cloroprenul, tetraclorețanul, triclorețena etc.